

**Einfluß der Phosphanliganden auf die Aktivität
von Ni(II)-Katalysatoren bei der Propendimerisation**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

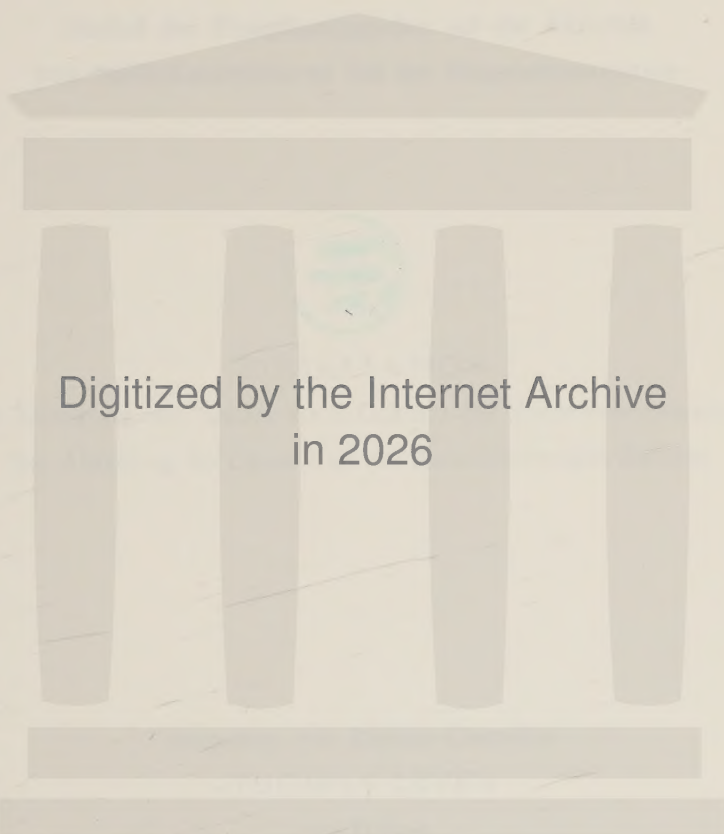
vorgelegt von Diplom-Chemiker

THOMAS LEVEN

aus Hagen

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0026

**Einfluß der Phosphanliganden auf die Aktivität
von Ni(II)-Katalysatoren bei der Propendimerisation**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

THOMAS LEVEN

aus Hagen

1988

Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. F.-G. Klärner

Tag der mündlichen Prüfung : 01.02.1988

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter der Leitung von
Professor Dr. G. Wilke am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim a.d. Ruhr in der Zeit von Juli 1985 bis Oktober 1987.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. G. Wilke,
meinem verehrten Doktorvater, danke ich herzlich für die
Einführung in das Arbeitsgebiet, für vielfältige Anregungen
und für seine mir stets gewährte freundliche Unterstützung

Für die Vermessung und Hilfe bei der Interpretation der
NMR- und IR-Spektren sowie für die Durchführung der
MS- und GC-Analysen danke ich den Herren
Priv. Doz. Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott, Dr. K. Seevogel,
Dr. D. Henneberg, Priv. Doz. Dr. G. Schomburg
und ihren Mitarbeitern.

Herrn Carsten Müntjes und Herrn Malte Reppenhagen gilt mein herzlicher Dank
für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Allen Mitarbeitern und Kollegen, die zum Gelingen dieser
Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle gedankt

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften
danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Für Sonja

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL

1.	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Aufgabenstellung	5
2.	Propendimerisation	6
2.1	Der Olefinnickelhydrid-Alkylnickel-Mechanismus	6
2.2	Struktur des Katalysators	12
2.3	Messung der Katalysatoraktivität	15
2.4	Abhängigkeit der Aktivität von der Katalysatorkonzentration	15
2.5	Aktivität in Abhängigkeit des Phosphanliganden	17
2.5.1	Aktivität und Selektivität	18
2.5.1.1	Die aromatisch substituierten Phosphane	20
2.5.1.2	Die n-Alkyl-substituierten Phosphane	20
2.5.1.3	Die Variationsreihe $P(Et)_3 \rightarrow P(Ph)_3$	22
2.5.1.4	Die Variationsreihe $P(i-Prop)_3 \rightarrow P(t-Bu)_3$	24
2.5.1.5	Die drei extremen Vertreter der Phosphanreihe - $P(Me)_3$, $P(t-Bu)_2i-Prop$ und $P(t-Bu)_3$	27
2.5.1.6	Überblick	34
2.6	Korrelationsversuche	35
2.6.1	Der Kegelöffnungswinkel θ	36
2.6.2	Der elektronische Parameter χ	42
2.6.3	Die Taft-Konstante	45
2.6.4	Die chemische Verschiebung der Allyl-C-Atome in der ^{13}C -NMR	50
2.6.5	Die ^{61}Ni -NMR chemische Verschiebung	51



2.6.6	Die ^{31}P -NMR chemische Verschiebung	54
2.7	Zeitlicher Verlauf der katalytischen Propendimerisation	62
3.	Die Ablösung der Allylgruppe	71
4.	Der Nickel-Hydrid-Mechanismus	82
4.1	Allgemeines	82
4.2	Darstellung des $\text{Di}(\eta^2\text{-but-3-enylmethylphosphan})\text{nickel}$ [22]	83
4.2.1	Charakterisierung von [22]	84
4.2.1.1	Umsetzung von [22] mit CO	87
4.2.1.2	Umsetzung von [22] mit Acrylsäuremethylester (AME)	88
4.2.1.3	Umsetzung von [22] mit 4-Cyclopenten-1,3-dion	89
4.2.1.4	Umsetzung von [22] mit Ethen	90
4.2.1.5	Umsetzung von [22] mit Triphenylphosphan	92
4.3	Darstellung von $(\text{Tri-}\eta^3\text{-but-3-enylphosphan})\text{nickel}$ [27]	94
4.4	Einsatz der Verbindungen [22] und [27] als Hydridfänger	95
4.4.1	Umsetzung von [22] mit Acetylaceton	95
4.4.2	Umsetzung von [27] mit Acetylaceton	96
4.5	Darstellung des $(\eta^2\text{-But-3-enyldiphenylphosphan})\text{-}(\text{tricyclohexylphosphan})\text{nickel}$ [30]	98
4.5.1	Umsetzung von [30] mit etherischer HCl	99
4.6	Umsetzung eines isolierten Nickel-Hydrids mit But-3-enyl-diphenylphosphan	101
4.7	Conclusio	105
5.	Mechanistische Betrachtung der katalytischen Propendimerisation	107
6.	Zusammenfassung	111

EXPERIMENTELLER TEIL

7.1	Analytische Methoden	118
7.2	Lösungsmittel und Reagenzien	119
7.3	Die Phosphane	120
7.3.1	Darstellung von Dibut-3-enylmethylphosphan 39	120
7.3.2	Darstellung von But-3-enyl-dimethylphosphan 40	122
7.4	Allgemeine Darstellung der Addukte von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}$ mit tertiären Phosphanen	123
7.5	Darstellung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ 41	125
7.6	Propendimerisation	127
7.6.1	Allgemeines	127
7.6.2	Lösungsmittel	127
7.6.3	Gase	128
7.6.4.	Aluminiumorganische Verbindungen	128
7.6.5.	Standardvorschrift zur katalytischen Propendimerisation	128
7.6.6	Ergebnisse der nach der Standardvorschrift (Kap. 7.6.5) durchgeführten Katalysen	130
7.7	Versuche zur Ablösung der Allylgruppe	134
7.7.1	Umsetzung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}$ mit But-3-enyldiphenylphosphan	134
7.7.2	Umsetzung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}$ mit But-3-enyldiphenylphosphan und Ethylaluminiumdichlorid	136
7.7.3	Katalytische Oligomerisation von Ethen mit dem System $(\eta^3\text{C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}$ /But-3-enyldiphenylphosphan/ EtAlCl_2 als Katalysator; Aufarbeitung des Katalysatorrückstandes	137
7.8	Darstellung der (Phosphan)(tricarbonyl)nickel-Komplexe	138
7.9	Darstellung von (Di- η^2 -but-3-enyl)methylphosphannickel 22	141
7.10	Chemisches Verhalten von 22	143
7.10.1	Umsetzung von 22 mit Acrylsäuremethylester	143

7.10.2	Umsetzung von [22] mit Penten-3,5-dion	145
7.10.3	Darstellung von (Di- η^2 -but-3-enylmethylphosphan)- (-triphenylphosphan)nickel [26]	147
7.10.4	Umsetzung von [22] mit Ethen	148
7.10.5	Umsetzung von [22] mit Kohlenmonoxid	151
7.10.6	Umsetzung von [22] mit Acetylaceton	152
7.11	Darstellung von (Tri- η^2 -but-3-enylphosphan)nickel [27]	155
7.11.1	Umsetzung von [27] mit Acetylaceton	156
7.12	Darstellung von (η^2 -But-3-enyldiphenylphosphan)(tricyclo- hexylphosphan)nickel [30]	158
7.12.1	Umsetzung von [30] mit etherischer HCl-Lösung	161
7.13.1	Umsetzung von But-3-enyldiphenylphosphan mit Chloro-hydrido-bis(tricyclohexylphosphan)nickel	163
7.13.2	Umsetzung von But-3-enyldimethylphosphan mit Chloro-hydrido-bis(tricyclohexylphosphan)nickel	164
7.14	Darstellung von Bis(η^2 -But-3-enyldiphenylphosphan)nickel [35]	165
7.14.1	Umsetzung von [35] mit etherischer HCl	167

Abkürzungsverzeichnis

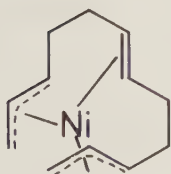
A	Aktivität
acac	Acetylacetonat
AME	Acrylsäuremethylester
bipy	2,2'-Bipyridin
br	breit
CDT	t,t,t-1,5,9-Cyclododecatrien
COD	1,5-Cyclooctadien
Cy	cyclohexyl
Dmb	2,3-Dimethylbut-1-en
HV	Hochvakuum
Int	Intensität
IR	Infrarot
L	Ligand
M	Multiplizität
m	Multipllett
MS	Massenspektrum
q	quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
ü	überlagert

THEORETISCHER TEIL

1. EINLEITUNG

1.1 Allgemeines

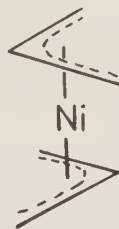
Mitte der fünfziger Jahre fanden G. Wilke und Mitarbeiter¹⁾ die Nickel(0)-katalysierten Cyclooligomerisationen von Butadien zum Cyclododecatrien-1,5,9 (CDT) und Cyclooctadien-1,5 (COD). Anfang der sechziger Jahre gelang es dann im Rahmen mechanistischer Untersuchungen erstmals, definierte Intermediate [1], [2] dieser Homogenkatalyse direkt aus den Reaktionslösungen zu isolieren und zu charakterisieren.²⁾



1



2

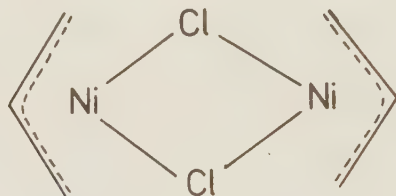


3

Die für diese Verbindungen vorgeschlagenen Strukturen mit den beiden endständigen, η^3 -gebundenen Allylresten erhielten wenig später eine Bestätigung durch die von G. Wilke und B. Bogdanovic³⁾ synthetisierte Stammverbindung aller homoleptischen Übergangsmetallallyle, dem $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ [3].

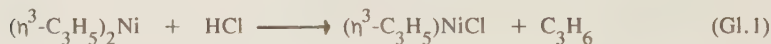
Dieses Molekül war Ausgangspunkt für die Darstellung der verschiedensten π -Allylmetallkomplexe, sowie für die intensive Erforschung ihrer chemischen Eigenschaften.

Das Chlor-verbrückte, dimere (η^3 -C₃H₅NiCl)₂ [4] wurde erstmals von Fischer und Bürger^{4,5)} beschrieben, die diese Verbindung in geringen Ausbeuten aus Ni(CO)₄ und 3-Chlorpropen darstellten.



[4]

G.Wilke⁶⁾ gelang wenig später eine in guten Ausbeuten glatt verlaufende Synthese von [4] aus [3] und wasserfreier HCl (Gl.1).



Diese Reaktion wurde aufgrund des Verlustes einer η^3 -gebundenen Allylgruppe von Wilke als 'zu unwirtschaftlich' bezeichnet⁷⁾ und durch eine ökonomischere ersetzt (Gl.2), die bis heute als Standardvorschrift zur Darstellung von π -Allylnickelhalogenidkomplexen anzusehen ist⁸⁾.

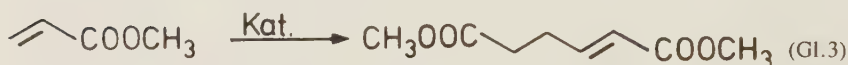


Da die verwandten Verbindungen [1] und [2] Intermediate einer Butadienoligomerisation darstellen, wurde auch [4] dahingehend überprüft, ob es als Katalysator für olefinische C-C Verknüpfungen einsetzbar ist. Die zunächst geringe katalytische Aktivität einer Lösung von [4] in Toluol gegenüber Olefinen ließ sich, nachdem man zuvor ähnliche Erfahrungen bei π -Allylchromkomplexen gemacht hatte⁹⁾, durch Zugabe von Alkylaluminiumhalogeniden steigern. Ein bemerkenswert aktives katalytisches System erhielt man jedoch erst, nachdem als Lösungsmittel halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol oder Methylenchlorid verwendet wurden, da hier das Addukt aus [4] und Alkylaluminiumhalogenid gut löslich ist, während in Toluol nur zwei nicht mischbare flüssige Phasen vorliegen.

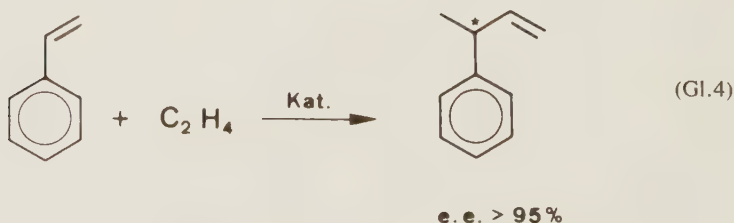
Der für die Dimerisation kleiner Olefine vielversprechende Katalysator wurde in der Folgezeit auf der Basis dieser Experimente in der Arbeitsgruppe von G.Wilke intensiv erforscht. Das System erwies sich dabei als erstaunlich vielseitig. So konnte gezeigt werden, daß die 1 : 1-Addukte von [4] mit tertiären Phosphanen in Kombination mit z.B. EtAlCl_2 nicht nur eine noch größere Katalysatoraktivität entwickelten als das phosphanfreie $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr/EtAlCl}_2$, sondern vielmehr ließ sich von nun an auch eine Produktkontrolle in Richtung verschiedener Olefinoligomeren erreichen¹⁰⁾.

In Abhängigkeit des steuernden Phosphans ist es möglich, die katalytisch verlaufende Propendimerisation so zu kontrollieren, daß die Dimeren z.B. entweder zu 70% aus 2-Methylpenten-1 oder aber zu 96% aus 2,3-Dimethylbuten-1 bestehen^{11,12)}. Letzteres ist nach Hydrierung aufgrund der hohen Oktanzahl als Verbrennungsregulativ für Explosionsmotoren auch von technischem Interesse¹²⁾. Die katalytische Umsetzung von Ethen kann mit geeigneten Phosphanen dagegen wunschweise in Richtung Dimerisation oder Polymerisation gelenkt werden¹¹⁾. Ferner gelang es, mit dem neuen Katalysatorsystem verschiedene isomere C_6 -Olefine katalytisch in ihre jeweils thermodynamisch stabilste Form zu über-

führen^{12,13)}. Die Möglichkeiten des Systems blieben jedoch nicht auf Ethen und Propen als Substratmoleküle beschränkt, der Katalysator fand in leicht abgewandelter Form auch zur Dimerisation funktionalisierter Olefine Verwendung. So konnte Acrylsäuremethylester selektiv zum linearen, technisch interessanten Hexen-2-disäuremethylester dimerisiert werden¹⁴⁾ (Gl.3).



Im übrigen gelang es, das Anwendungsgebiet der $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiCl/Alkylaluminimhalogenid}$ -Katalysatoren, allerdings unter Verwendung optisch aktiver Phosphorliganden, auch auf den Bereich der asymmetrischen Katalyse auszuweiten¹⁵⁾. Als eindrucksvolle Beispiele sind hier die katalytischen Codimerisationen von Norbornen¹⁶⁾, Styrol¹⁶⁾ oder Cyclopentadien¹⁷⁾ mit Ethen anzuführen, wo bei 100 %iger Regioselektivität optische Ausbeuten von bis zu 95,2% e.e. erreicht werden (Gl.4).



1.2 Aufgabenstellung

Die katalytische Dimerisation von Propen unter Verwendung des Systems $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3/\text{EtAlCl}_2$ als Katalysator, sowie die mit diesem System mögliche Produktkontrolle war bereits Gegenstand intensiver Forschung^{11,13}. Allerdings fehlten bisher eingehende Studien zur Katalysatoraktivität als Funktion der produktsteuernden Phosphanliganden. Der in früheren Versuchen gemessene Propenumsatz pro Zeit - hier wurde das Olefin in eine gerührte Lösung des Ni/Al-Komplexes eingeleitet - war, bedingt durch die enorme Aktivität des Systems, allenfalls eine Funktion apparativer Größen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es zunächst, eine von Gerätekonstanten unabhängige Katalysatoraktivität zu messen. Außerdem sollte versucht werden, die Katalysatoraktivität bei der Propendimerisation als Funktion einer charakteristischen Meßgröße darzustellen, ähnlich wie es H.Bönnemann¹⁸⁾ 1985 gelang, die Aktivität einer katalytisch verlaufenden Pyridinsynthese mit den ^{59}Co -NMR-Daten der als Katalysator verwendeten Kobaltkomplexe zu korrelieren. Dazu mußte, um eine Struktur-Wirkungsbeziehung aufstellen zu können, ein physikalischer Parameter gefunden werden, der sowohl die strukturellen als auch die katalytischen Eigenschaften der Nickel-Phosphan-komplexe zu beschreiben in der Lage ist.

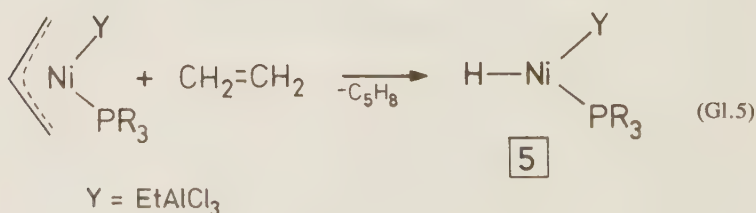
Eine zusätzliche Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, durch Synthese geeigneter Modellverbindungen den vorgeschlagenen Mechanismus^{12,19)}, insbesondere die Startreaktion und die intermediär auftretende Nickel-Hydrid-Stufe der Ni(II)-katalysierten Olefinoligomerisation zu überprüfen bzw. zu bestätigen.

2. PROPENDIMERISATION

2.1 Der Olefinnickelhydrid-Alkylnickel-Mechanismus

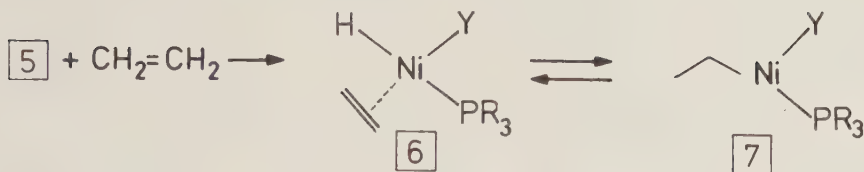
An dieser Stelle soll übersichtshalber der heute gängige Mechanismus der Olefin-oligomerisation vorgestellt werden. Die einzelnen Teilschritte werden im Zusammenhang mit den dazu durchgeführten Experimenten noch ausführlich diskutiert (siehe Kap.3, 4 und 5).

Kurz nach der Entdeckung der Katalysatoren auf der Basis von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr/AlEtCl}_2$ wurde ein Mechanismus für die Olefinoligomerisation vorgestellt, der als katalytisch aktive Spezies ein $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}$ -Kation mit AlHal_4^- als komplexem Anion beinhaltet²⁰⁾. Später konnte aber auf der Basis mechanistischer Untersuchungen gezeigt werden, daß gerade die Allylgruppe im ersten Katalyseschritt abgelöst wird und sich die katalytisch aktive Spezies in Form eines Nickelhydrids ausbildet¹²⁾ (Gl.5).



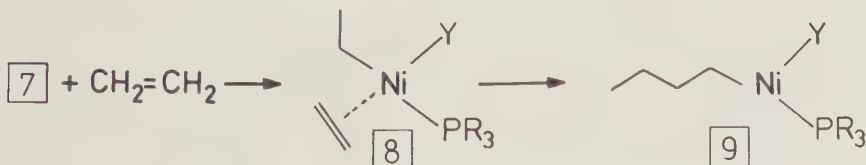
[5] ist nur eine instabile Zwischenstufe, deren freie Koordinationsstelle augenblicklich durch ein Substratolefin unter Ausbildung der Nickel-Olefin-Hydridspezies [6] besetzt wird. Nachfolgend stellt sich durch cis-Insertion des π -gebundenen Olefinliganden in die Ni-H Bindung ein Gleichgewicht zwischen [6] und seiner Alkylform [7] ein, wobei in Anwesenheit eines Olefinüberschusses praktisch nur

[8] vorliegt¹³⁾ (Gl.6), da im nächsten



(Gl.6)

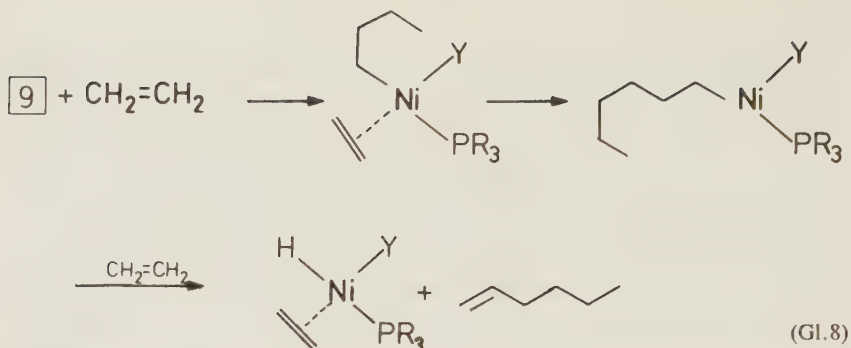
Reaktionsschritt analog zu Gl.6 die sofortige Komplexierung eines Substratolefins an die freie Koordinationsstelle von [7] erfolgt. Dabei entsteht die Alkyl-Olefin Verbindung [8], die sich wiederum durch eine Ligand-cis-Insertion in die Ni-C Bindung zur Nickel-Alkylform [9] umlagert (Gl.7).



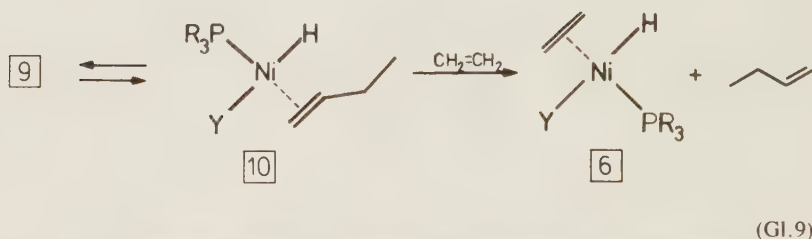
(Gl.7)

Der letzte Reaktionsschritt scheint, anders als die Insertion von komplexiertem Olefin in die Ni-H Bindung (Gl.6) nicht reversibel zu sein²¹⁾.

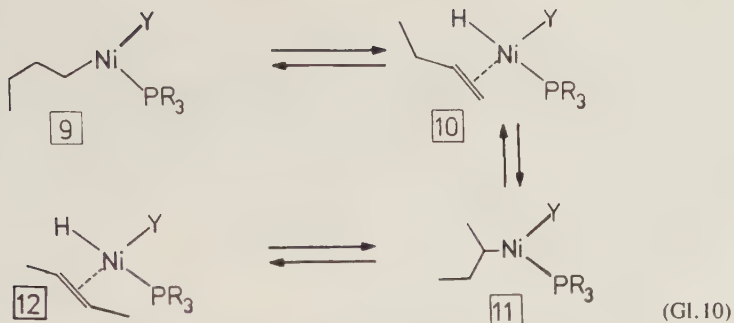
Der Ni-Alkyl Stufe [9] kommt eine zentrale Bedeutung zu, da die Katalyse ab hier in zwei unterschiedliche Richtungen laufen kann. Erfolgt nach Komplexierung eines weiteren Olefins an [9] eine erneute Einschiebung gemäß Gl.8, so erhält man als Produkt, je nach Anzahl der aufeinanderfolgenden Einschiebungsschritte, höhere Oligomere oder Polymere des Substrats.



[9] steht aber andererseits in Analogie zu [7] (Gl.6) mit seiner Olefin-Hydridform im Gleichgewicht. Da das π -gebundene Dimere, hier das Buten-1, für die Nickel-spezies den schlechteren Komplexpartner darstellt¹²⁾, kann es durch im Überschuß vorliegendes Ethen verdrängt werden, so daß unter Ausbildung von [6] der Katalysezyklus von neuem beginnen kann (Gl.9).



Eine vom Katalysator ebenfalls ausgelöste Nebenreaktion, deren Ausmaß von der Natur des Phosphanliganden abhängt²²⁾, ist die Isomerisierung der gebildeten Dimeren in Richtung auf ihre thermodynamisch stabilste Form. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, kann diese Eigenschaft genutzt werden, um Gemische höherer Olefine zu einheitlichen Produkten zu isomerisieren. Das Olefin-Hydrid-Intermediat [10] steht nicht nur mit [9], sondern gemäß Gl.10 auch mit der isomeren Nickel-Alkylverbindung [11] im Gleichgewicht.

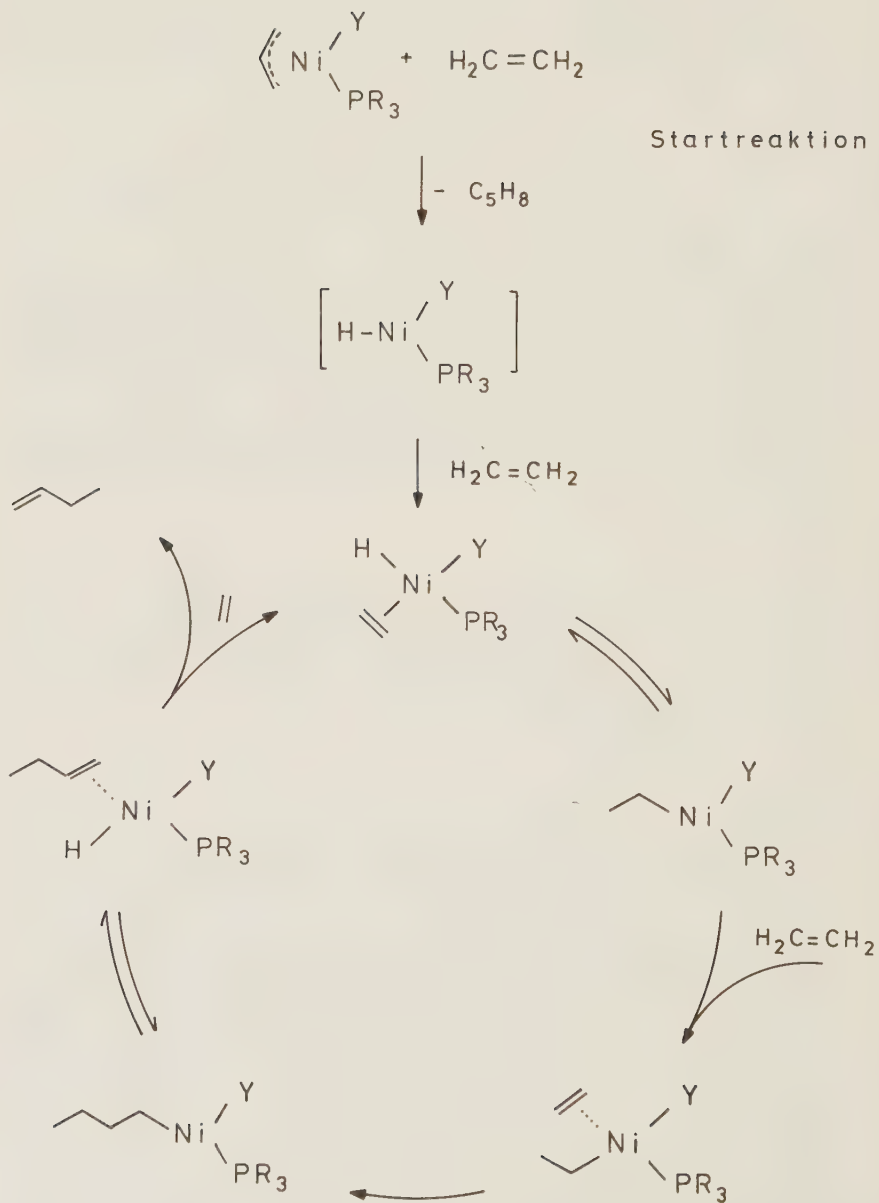


[11] besitzt nun zwei Möglichkeiten zur β -Wasserstoff-Eliminierung, da neben der Rückreaktion zu [10] auch das Intermediat [12] mit dem thermodynamisch stabileren Olefin gebildet werden kann.

Zur besseren Übersicht ist der gesamte Katalysezyklus noch einmal in Schema I zusammengefaßt.

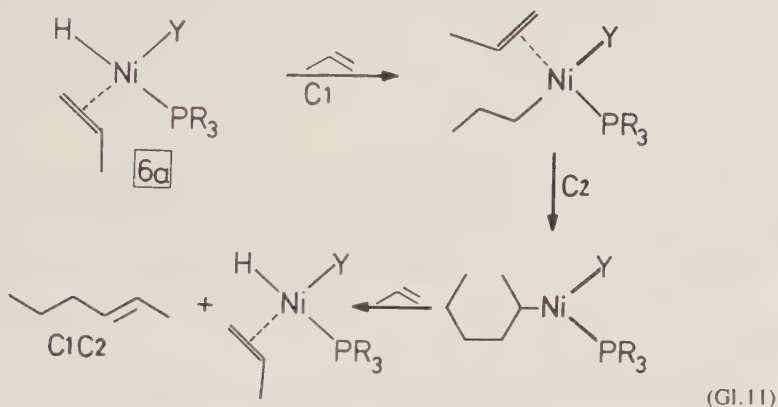
Während der Reaktionsmechanismus an Hand von Ethen als Substrat beschrieben wurde, stellt sich die Situation für die asymmetrisch substituierte Doppelbindung im Propen wesentlich komplizierter dar. Die in Gl.6 und Gl.7 gezeigten Insertionen des komplexierten Olefins in die Ni-H bzw Ni-C Bindung wird bei Propen jeweils auf zwei verschiedene Arten möglich, da das Nickel die σ -Bindung zum Kohlenstoff Nr.1 oder Nr.2 des π -gebundenen Propens ausbilden kann. Permutatorisch ergeben sich dadurch vier Verknüpfungsmöglichkeiten.

An dieser Stelle erscheint es auch im Hinblick auf später folgende, mechanistische Diskussionen sinnvoll, eine von Karmann erstmals gebrauchte und heute in diesem Zusammenhang allgemein benutzte Nomenklatur¹²⁾ einzuführen, die in Kurzform das Verknüpfungsmuster zweier Propenmoleküle darstellen kann. Entsteht z.B. aus dem Olefinhydrid [6a] eine n-Propyl-Nickelspezies (dieser Reaktionsschritt wird im folgenden abgekürzt mit $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$), und schiebt im anschließenden Aufbauschritt (Gl.7) das zweite Propenmolekül so ein, daß das Nickel eine σ -Bindung zu dessen C-Atom Nr.2 ausbildet (im folgenden abgekürzt

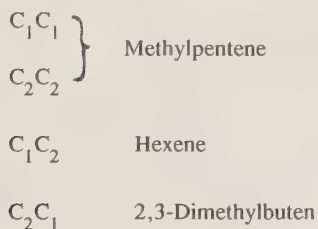


Schema 1 : Reaktionszyklus einer Ni(II)-katalysierten Olefindimerisation

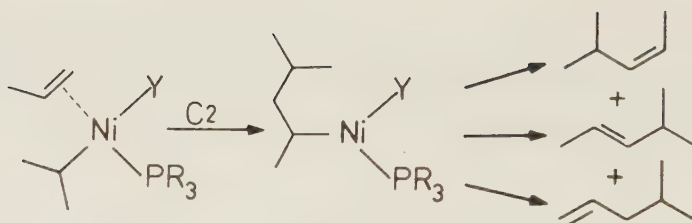
mit $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_2$), also eine 2-Alkyl-Nickelspezies vorliegt, so wird das im Folgeschritt abgespaltene Dimere mit dem Kürzel C_1C_2 ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$ und nachfolgend $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_2$) versehen (Gl.11).



Bei vier verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten können so drei unterschiedliche Gerüstisomere des dimeren Propens gebildet werden :



Entsteht nach der C-C Verknüpfung eine 2-Alkyl-Nickelspezies ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}_2$) kommt es durch zwei Möglichkeiten der β -Wasserstoffeliminierung zu einer zusätzlichen Produktvielfalt (Gl.12)



(Gl. 12)

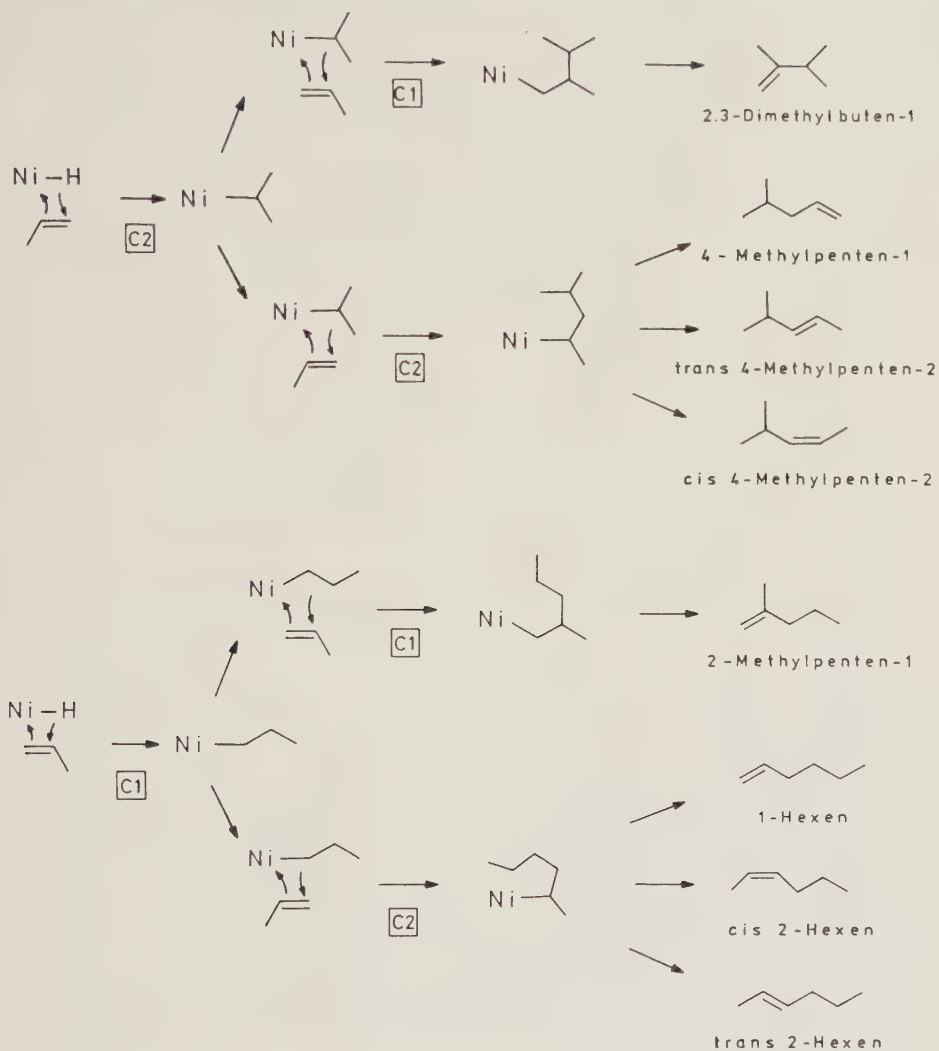
Weiterhin können durch nachfolgende Isomerisierungen noch die drei stabilsten Gerüstisomeren Hexen-3, 2,3-Dimethylbuten-2 und 2-Methylpenten-2 das Produktgemisch bereichern. Diese Verbindungen werden in folgenden Tabellen und Abbildungen unter dem Begriff 'isomerisierte Produkte' oder 'Isomerisierungen' zusammengefaßt.

Eine Übersicht aller Verknüpfungsmöglichkeiten zweier Propenmoleküle unter Berücksichtigung aller denkbaren β -H Eliminierungen und den dabei entstehenden C₆-Olefinen gibt Schema 2.

2.2 Struktur des Katalysators

1973 gelang es erstmals, den 1:1 Komplex aus $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Cl})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ und CH_3AlCl_2 zu isolieren und zur Kristallisation zu bringen. Abb.1 zeigt die kristallographisch bestimmte Struktur^{23,24)} dieses als unmittelbaren Vorläufer der katalytisch aktiven Spezies $\boxed{5}$ (Gl.5) anzusehenden Komplexes.

Zwei Koordinationsstellen am Nickel sind von der Allylgruppe besetzt, eine weitere durch die über eine Chlorbrücke gebundene Lewisäure. Insgesamt nehmen die Liganden am Nickel eine quadratisch planare, am Aluminium eine tetraedrische Geometrie ein. Das die verbleibende Koordinationsstelle besetzende Phosphan schirmt mit seinen sterisch anspruchsvollen Cyclohexylgruppen die Koordinationssphäre des Nickels von einer Seite her ab. Der Umfang dieser



Schema 2 : Übersicht aller Verknüpfungsmöglichkeiten zweier Propenmoleküle am Nickelkatalysator

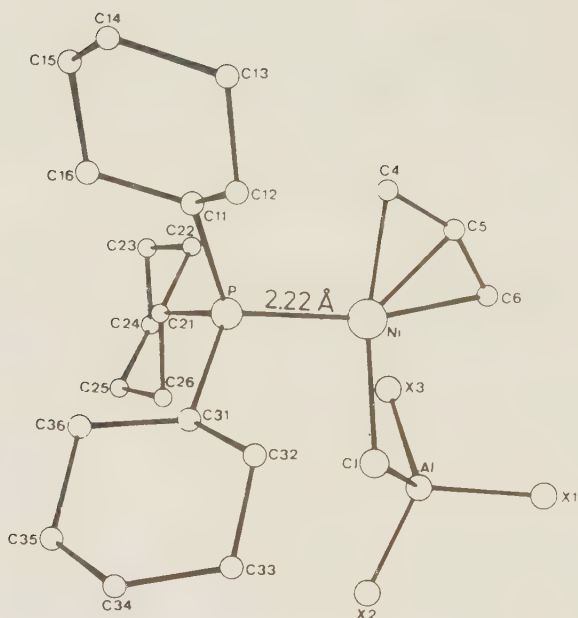


Abb.1 : Struktur des Katalysatorkomplexes $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Cl})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3/\text{MeAlCl}_2$

Abschirmung kann durch Wahl der Alkyl- oder Arylreste am Phosphor bestimmt werden, wodurch sich die Regioselektivität des Katalysatorsystems beeinflussen läßt.

Während zur Produktkontrolle umfangreiche Studien vorliegen^{12,25)}, ist der Einfluß des Phosphans auf die Aktivität aus bereits erwähnten Gründen (Kap. 1.2) bisher nicht geklärt worden.

2.3 Messung der Katalysatoraktivität

1980 wurde von B.Bogdanović, B.Splithoff und G.Wilke²⁶⁾ ein Verfahren zur Messung der Katalysatoraktivitäten entwickelt. Die grundlegende Idee war damals, durch Anhebung der Substratkonzentration und gleichzeitiger Verringerung der Katalysatormenge eine frei von apparativen Größen wie Rührung oder Gaseinleitung meßbare Aktivität zu bestimmen. Dazu wurde eine vorgelegte Lösung von 100 ml Chlorbenzol, 350 g flüssigem Propen und 0,6 g EtAlCl_2 mit 5 μmol einer chlorbenzolischen Lösung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ versetzt. Der Abbruch der Katalyse erfolgte nach 30 min durch Einleiten von Ammoniak.

Auf der Basis dieser Erfahrungen und einiger Vorversuche zur Ermittlung der optimalen Versuchsparameter wurde für die Propendimerisation eine Standardvorschrift (Kap.7.6.5) erarbeitet, deren genaue Einhaltung Bedingung für die Reproduzierbarkeit der gemessenen Aktivitäten war. So sind alle im folgenden aufgeführten Ergebnisse der Propendimerisation mit dieser Vorschrift erhalten worden. Die angegebenen Aktivitäten und prozentualen Isomerenverteilungen sind Mittelwerte aus mindestens drei, in allen Versuchsparametern identischen Katalysen. Zur Mittelwertbildung wurden nur Ergebnisse verwendet, die eine maximal fünfprozentige Abweichung von ihrem errechneten Mittel aufwiesen.

Die Aktivität ist definiert als Anzahl der umgesetzten Propenmoleküle pro Katalysatormolekül und Sekunde. In dieser Arbeit wird im folgenden die Aktivität ohne Einheit, aber stets im Sinne der obigen Definition verwendet.

2.4 Abhängigkeit der Aktivität von der Katalysatorkonzentration

Die Aktivität der verschiedenen Katalysatoren unterscheidet sich z.T. um den Faktor 100. Um große Meßfehler zu vermeiden, war es bei Anwendung der Standardvorschrift aus technischen Gründen nötig, ähnliche, sich höchstens um

den Faktor 10 unterscheidende Mengen an Reaktionsprodukten zu erhalten. Aus diesem Grund mußten schwächer aktive Katalysatoren in höheren Konzentrationen eingesetzt werden. Um aber später die einzelnen Aktivitäten miteinander vergleichen zu können, sollte zunächst nachgewiesen werden, daß der Katalysator-komplex kinetisch als Reaktant erster Ordnung in die Umsetzung eingeht.

Dazu wurde die Aktivität des Komplexes $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ bei fünf und die des $\text{P}(\text{Ph})_3$ modifizierten Komplexes bei vier verschiedenen Konzentrationen unter sonst gleichen Bedingungen gemessen.

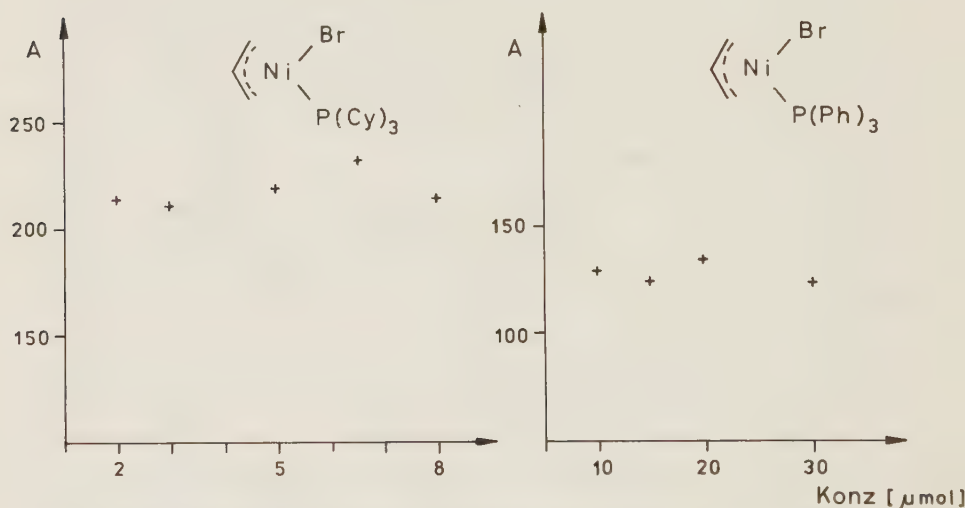


Abb.2 : Aktivität als Funktion der Katalysatorkonzentration
Reaktionsbed.: Rk-Zeit 30 min, Rk-Temp. -45°C , Kat.Konz. variabel

Abb.2 macht deutlich, daß unter den gegebenen Meßbedingungen die Aktivität keine Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration zeigt, so daß es im weiteren erlaubt ist, die unter Einsatz verschiedener Katalysatormengen gemessenen Aktivitäten direkt miteinander zu vergleichen.

2.5 Aktivität in Abhängigkeit des Phosphanliganden

Zunächst wurde die Aktivität aller wohldefinierten $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3$ Komplexe (siehe Kap.7.4) unter folgenden Reaktionsbedingungen gemessen :

Reaktionszeit	: 30 min
Reaktionstemperatur	: -45°C
Katalysatorkonzentr.	: variabel (5- 50 μmol)

Eine vollständige Übersicht aller Meßdaten gibt Tabelle 12/Kap.7.6.6

Die Aktivität der einzelnen Katalysatoren in Abhängigkeit der verschiedenen Phosphane läßt sich der Tab.1 entnehmen.

Tab.1: Katalysatoraktivität als Funktion verschiedener Phosphanliganden

Phosphan	Aktivität	Phosphan	Aktivität
$\text{P}(\text{Me})_3$	9	$\text{P}(\text{Benz})_3$	92
$\text{P}(\text{Et})_3$	24	$\text{P}(\text{m-Cl-Phenyl})_3$	5
$\text{P}(\text{n-Pr})_3$	12	$\text{P}(\text{p-Cl-Phenyl})_3$	15
$\text{P}(\text{n-Bu})_3$	35	PCy_3	220
$\text{P}(\text{Et})_2\text{Ph}$	25	$\text{P}(\text{i-Pr})_3$	283
$\text{P}(\text{Et})\text{Ph}_2$	75	$\text{P}(\text{i-Pr})_2\text{t-Bu}$	319
$\text{P}(\text{Ph})_3$	128	$\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{i-Pr}$	100
$\text{P}(\text{p-Tolyl})_3$	112	$\text{P}(\text{t-Bu})_3$	3
$\text{P}(\text{m-Tolyl})_3$	132		

Hinter den pro Sekunde und Nickelatom angegebenen Aktivitäten verbergen sich zum Teil enorme Umsätze. Ausgehend von einem Mol Nickel (58,7 g) könnte

man mit dem aktivsten Katalysator in einer halben Stunde 24,1 t Propendimere erhalten, während sich mit dem $P(t\text{-Bu})_3$ modifizierten Katalysator in der gleichen Zeit immerhin noch 210 kg Propen umsetzen ließe. Damit stellen die Systeme auf der Basis von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$, PR_3 und EtAlCl_2 offenbar die zur Zeit aktivsten homogenen Katalysatoren überhaupt dar.

Es ist ersichtlich, daß die Aktivität mit zunehmender Raumerfüllung der Alkyl- bzw. Arylsubstituenten am Phosphor stark steigt, ein Optimum durchläuft und schließlich wieder abflacht. Weiterhin fällt auf, daß die Chlor-substituierten Arylphosphane gegenüber den Tolyphosphanen einen stark desaktivierenden Charakter besitzen. Ein elektronischer Einfluß auf der Basis induktiver oder mesomerer Effekte kann hier aber nicht erörtert werden, da Art und Ausmaß der Wechselwirkung zwischen Halogenphosphan und Lewissäure unbekannt ist.

2.5.1 Aktivität und Selektivität

In Abb.3 ist die Selektivität der Katalysatoren im Hinblick auf das 2,3-Dimethylbuten (Dmb) gegen die Aktivität aufgetragen. Dieses Dimere eignet sich hierzu bevorzugt, da es gemäß Schema 2 zum einen das einzig mögliche Primärprodukt der C_2C_1 -Verknüpfung ist, und zum anderen keine 2,3-Dimethylbutene auf anderen Reaktionswegen entstehen können. Daher wird, wenn im folgenden die Selektivität der Katalysatoren zur Diskussion steht, immer die Selektivität im Bezug auf die Bildung von 2,3-Dimethylbuten gemeint sein. Obwohl sich zunächst keine unmittelbare Beziehung zwischen Aktivität und Selektivität herleiten läßt, können der Graphik doch wesentliche Informationen entnommen werden.

Der Hauptteil der verwendeten Katalysatoren kann in drei Gruppen aufgeteilt werden. Die Komplexe mit den überwiegend aromatisch substituierten Phosphanen ergeben bei mittleren Aktivitäten von 80 bis 130 ca 5% 2,3-Dimethylbuten,

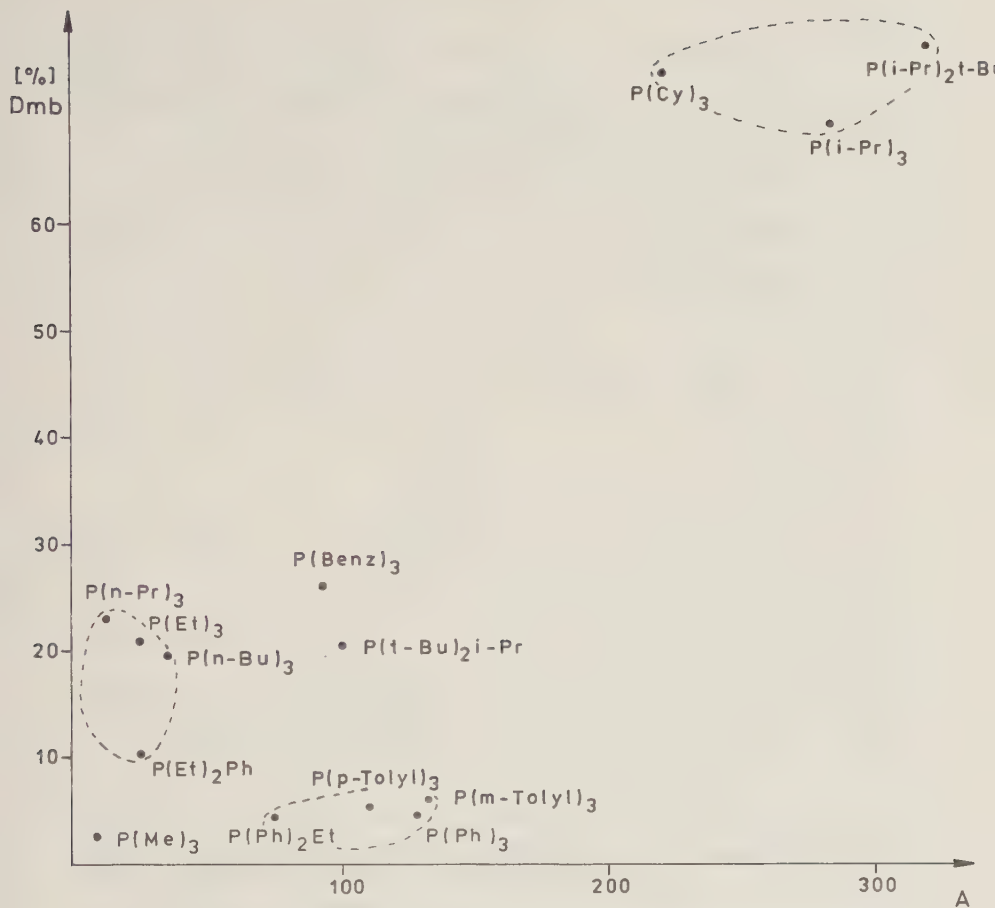


Abb.3 : Auftragung der Selektivität als Funktion der gemessenen Aktivitäten

während die schwach aktiven Katalysatoren mit Alkylphosphanliganden einen Anteil von 10 bis 24% produzieren. Überraschenderweise sind die mit Abstand aktivsten Katalysatoren auch die weitaus selektivsten (Bei $-45^{\circ}C$ werden 70 bis 78% des hochverzweigten Propendimeren produziert^{*}). Ein analoges Verhalten ist schon

^{*} Unter Verwendung des $P(i-Pr)_2t-Bu$ modifizierten Katalysators bei einer Reaktionstemperatur von $-60^{\circ}C$ steigt die Ausbeute an Dmb sogar auf 96,3%²⁷⁾

bei der Nickel-katalysierten Cyclooligomerisation von Butadien²⁸⁾ oder der einleitend erwähnten asymmetrischen Codimerisation von Norbornen mit Ethen¹⁶⁾ beobachtet worden. Das Einhergehen von Selektivität und Aktivität scheint, zumindestens für die zitierten katalytischen Umsetzungen charakteristisch zu sein.

Weitere Gesetzmäßigkeiten ergeben sich, wenn man die in Abb.3 mit gestrichelten Linien markierten Gruppen genauer betrachtet. Zusätzlich werden im weiteren noch zwei Variationsreihen von jeweils vier Phosphanen diskutiert, die sich durch sukzessives Ersetzen der Substituenten ergeben; z.B. $P(Et)_3$, $P(Et)_2Ph$, $P(Ph)_2Et$ und $P(Ph)_3$, abgekürzt als $P(Et)_3 \rightarrow P(Ph)_3$.

2.5.1.1 Die aromatisch substituierten Phosphane

In Abb.4 sind für die aromatisch substituierten Phosphane die prozentualen Verteilungen der drei Gerüstisomeren gegen die Aktivität aufgetragen.

Alle vier Nickel-Phosphankomplexe zählen mit Aktivitäten von 75 bis 132 zu den mäßig aktiven Systemen. Auffallend ist dabei, daß die Gerüstisomerenverteilung nahezu unabhängig von der Aktivität ist, so daß kleine Veränderungen wie der Übergang vom Triphenyl- zum meta oder parasubstituierten Tritolylphosphan zwar Änderungen in der Aktivität, jedoch nicht in der Regioselektivität zur Folge haben. Die Aktivität reagiert hier wesentlich sensibler auf kleine strukturelle Variationen im Katalysator, womit sie ein deutlich empfindlicheres Instrument zur Aufklärung des katalytischen Geschehens am Nickel ist, als die Produktsteuerung.

2.5.1.2 Die n-alkyl-substituierten Phosphane

In starkem Maße wird der geschilderte Sachverhalt auch durch die Graphik in Abb.5 unterstützt. Hier ist die Gerüstisomerenverteilung der schwach aktiven Katalysatoren mit n-alkylsubstituierten Phosphanen gegen die Aktivität aufgetragen.

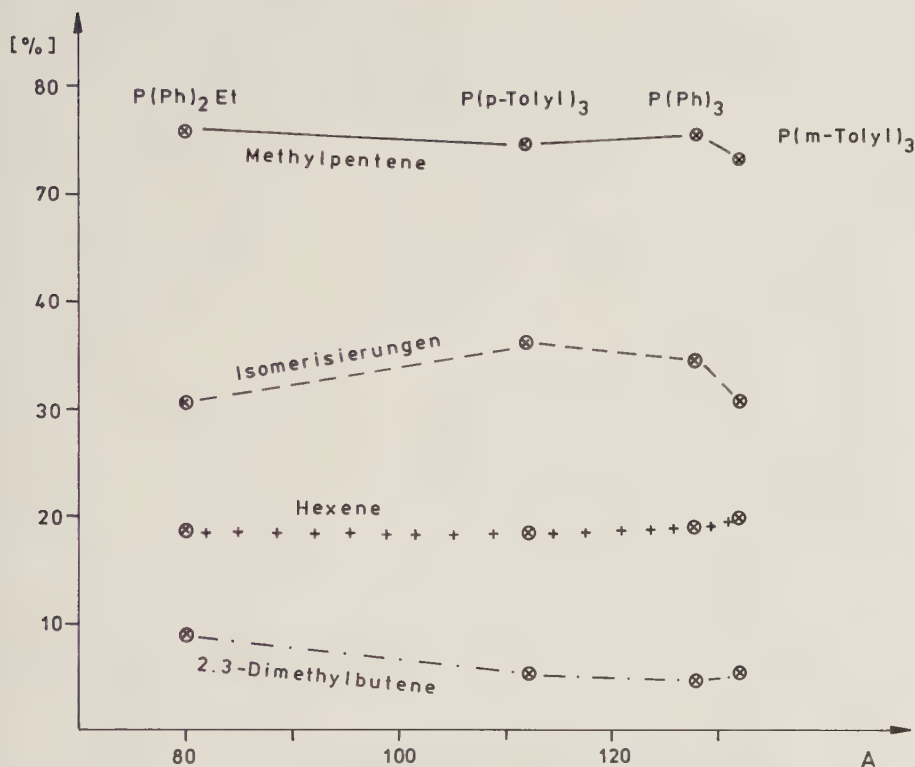


Abb.4 : Auftragung der prozentualen Gerüstisomerenverteilung gegen die Aktivität der aromatisch substituierten Phosphane

Auf den ersten Blick ergibt sich keine so übersichtliche Darstellung, da sich die einzelnen Kurven, verursacht durch die untypische Produktsteuerung des $P(Me)_3$ -modifizierten Katalysators, überschneiden. Wie aber am Ende dieses Abschnitts noch genauer ausgeführt wird, entsteht in diesem Fall durch Disproportionierung eine katalytisch schwach aktive und eine inaktive Spezies. Läßt man unter diesen Umständen das $P(Me)_3$ als Ligand außer acht, so ergibt sich wieder das aus Abb.4 gewohnte Bild : Die Gerüstisomerenverteilung erweist sich innerhalb der Gruppe als von der Aktivität weitgehend unabhängig. Die Anzahl der

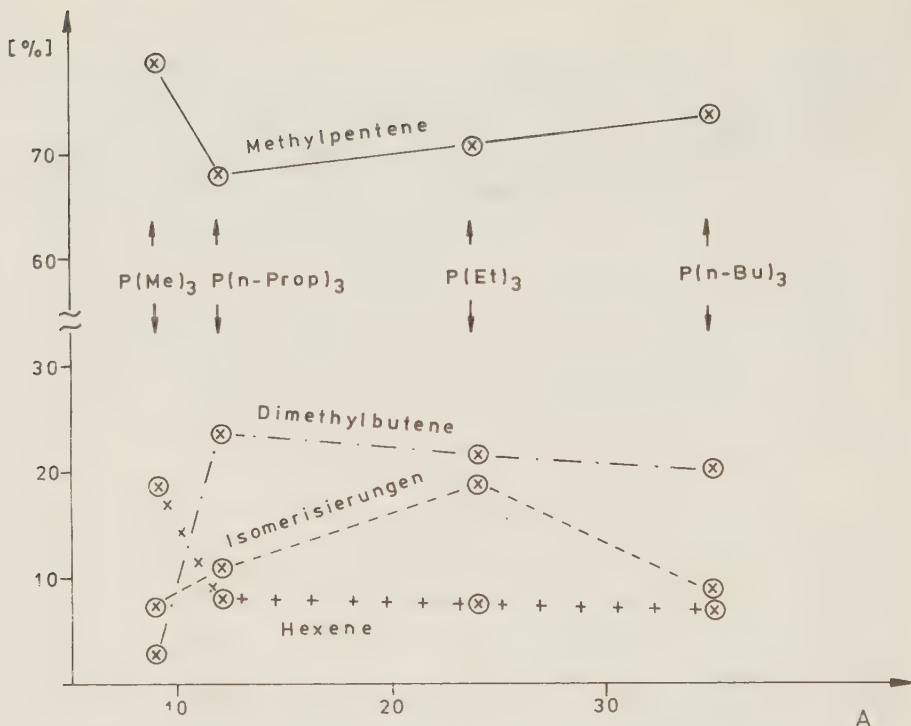


Abb.5 : Auftragung der prozentualen Gerüstisomerenverteilung gegen die Aktivität der n-alkyl-substituierten Phosphane

Kohlenstoffatome in der Alkylkette kann die Produktsteuerung nicht, die Aktivität aber in geringem Maße beeinflussen.

2.5.1.3 Die Variationsreihe $P(Et)_3 \rightarrow P(Ph)_3$

Eine in diesem Zusammenhang interessante Variationsreihe entsteht durch sukzessives Ersetzen eines Alkyl- durch einen Arylsubstituenten. In Abb.6 ist für die Reihe $P(Et)_3 \rightarrow P(Ph)_3$ wieder die Gerüstisomerenverteilung als Funktion der Aktivität aufgetragen. Durch die Graphik kann festgestellt werden, ob es im katalytischen Verhalten zu einem fließenden Übergang von der schwach zur mäßig aktiven Gruppe kommt.

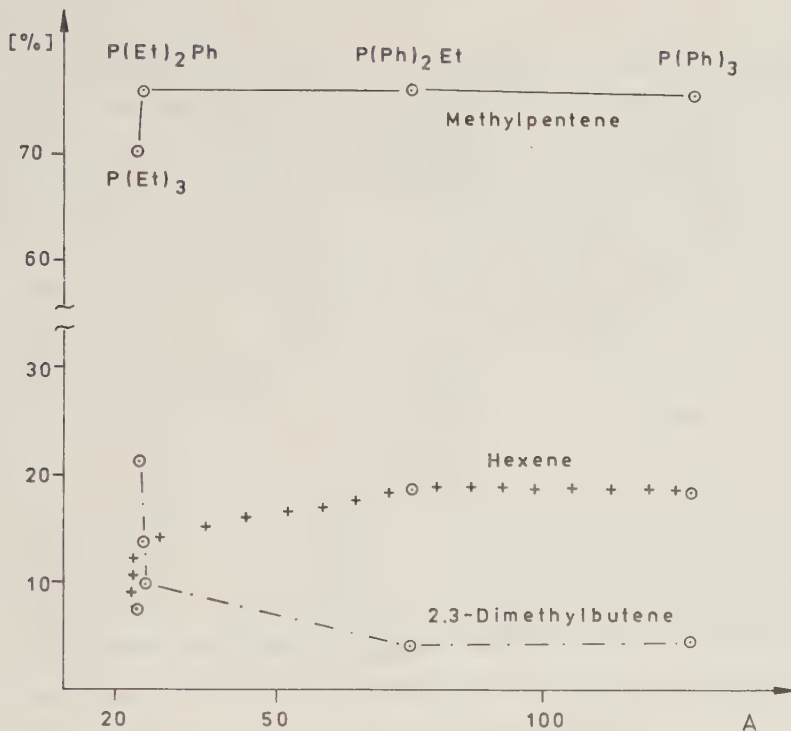


Abb.6 : Auftragung der prozentualen Gerüstisomerenverteilung gegen die Aktivität für die Variationsreihe $P(Et)_2Ph \rightarrow P(Ph)_3$

Vorausstellend ist zu bemerken, daß die Selektivität und Aktivität anscheinend ausschließlich durch den häufiger vertretenden Substituenten bestimmt wird. Die Substitution einer Ethylgruppe hat für die Aktivität keine Bedeutung, während bei der Produktsteuerung schon ein Trend zu der für die Phosphane mit aromatischen Resten typischen Isomerenverteilung erkennbar wird. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Ergebnissen scheint hier die Selektivität sensibler auf die Änderung der Substituenten zu reagieren als die Aktivität. Aber schon durch Ersatz einer weiteren Ethyleinheit bietet sich das gewohnte Bild. Die Produktsteuerung variiert nur leicht gegenüber dem $P(Et)_2Ph$ -substituierten Katalysator, ist allerdings nun identisch mit der für Triarylphosphane typischen. Gleichzeitig wird die Aktivität

um 50 Punkte gesteigert und kommt somit in den Bereich mäßig aktiver Katalysatoren. Ein Vergleich mit den Daten des Triphenylphosphan-modifizierten Komplexes zeigt schließlich, daß der Ersatz der letzten Ethylgruppe nur noch für die Aktivität bedeutsam ist (erneute Steigerung um 57 Punkte), nicht aber für die Regioselektivität. Die einzelne Ethylgruppe im $\text{P(Ph)}_2\text{Et}$ vermag, wenn man als Vergleich die beiden symmetrisch substituierten Phosphane der Variationsreihe heranzieht, zwar die Aktivität des Katalysators zu beeinflussen, seine Regioselektivität aber wird zum größten Teil von den beiden Phenylgruppen bestimmt. Ein fließender Übergang von einer Katalysatorgruppe zur anderen kann bei der untersuchten Variationsreihe weder für die Aktivität noch für die Selektivität nachgewiesen werden. Wie die Abbn.7a und 7b zeigen, kommt es bei beiden gesteuerten Eigenschaften als Funktion des sukzessiv variierten Phosphans zu Sprüngen. Daraus kann geschlossen werden, daß sich weder die Aktivität noch die Selektivität streng additiv aus den Beiträgen der einzelnen Substituenten zusammensetzen. Die Existenz solch ausgeprägter Sprungstellen muß demnach auf kooperative Effekte zwischen den einzelnen Resten zurückgeführt werden.

Trotz der Unstetigkeiten in den Abbn.7a und 7b scheint sich aufgrund der monoton verlaufenden Graphen [alle gesteuerten Eigenschaften der gemischt substituierten Liganden liegen zwischen denen von P(Et)_3 und P(Ph)_3] das steuernde Verhalten der Phosphane zumindestens teilweise aus den Einzelbeiträgen zu summieren.

2.5.1.4 Die Variationsreihe $\text{P(i-Pr)}_3 \rightarrow \text{P(t-Bu)}_3$

Zieht man eine andere Variationsreihe [$\text{P(i-Pr)}_3 \rightarrow \text{P(t-Bu)}_3$] zum Vergleich heran, scheint aber auch ein eingeschränkt gültiges Additionsprinzip nicht mehr haltbar zu sein, da, wie aus den Abbn.8, 9a und 9b ersichtlich ist, die Kurven weder annähernd linear verlaufen, noch die Voraussetzung der Monotonie erfüllen.

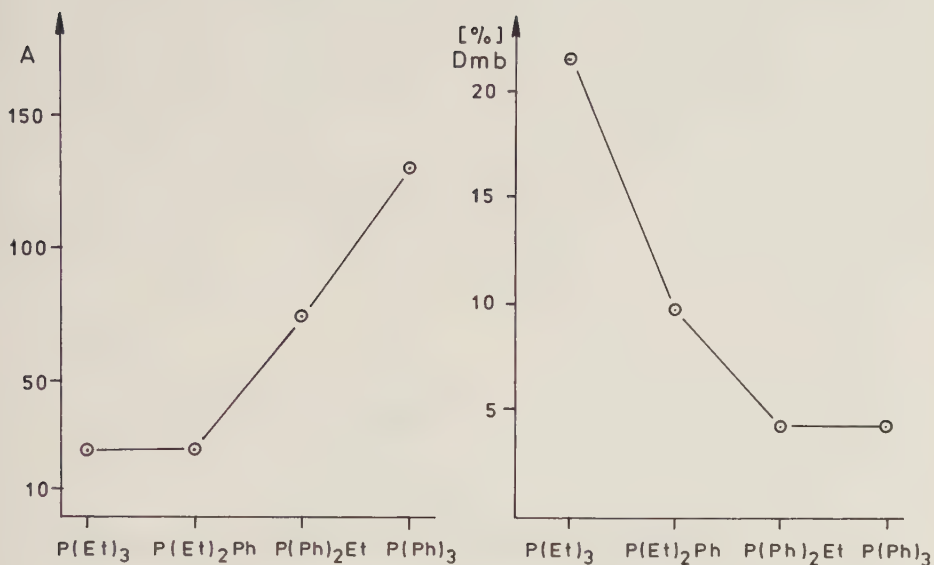


Abb.7a/7b : Auftragung der Aktivität (7a) und der Selektivität (7b) für die einzelnen Phosphane der Variationsreihe $P(Et)_3 \rightarrow P(Ph)_3$

Die Graphen zeigen, wie es ja das Einhergehen der beiden katalytischen Eigenschaften verlangt, in den Abbn.9a und 9b den gleichen Verlauf. Im Falle des $P(t-Bu)_2i-Pr$ wird dadurch aber ein falsches Bild vermittelt. Wie sich im folgenden noch herausstellt, ist der mit diesem Phosphan modifizierte Komplex trotz seiner mäßigen Aktivität und dem bescheidenen Anteil von 20% an 2,3-Dimethylbuten einer der selektivsten Katalysatoren.

Während der Austausch einer Isopropylgruppe durch eine Tertiärbutyleinheit, wobei ja effektiv nur ein Wasserstoff gegen eine Methylgruppe ersetzt wird, noch eine Steigerung sowohl der Aktivität als auch der Selektivität erbringt, bewirkt die Einführung eines weiteren t-Butylrestes ein katalytisch völlig unterschiedliches

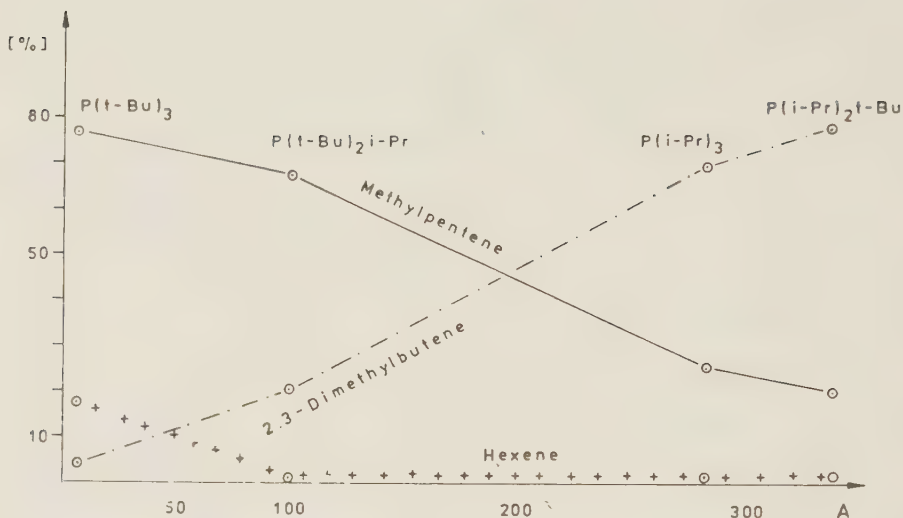


Abb. 8 : Auftragung der prozentualen Gerüstisomerenverteilung gegen die Aktivität für die Variationsreihe $P(i-Pr)_3 \rightarrow P(t-Bu)_3$

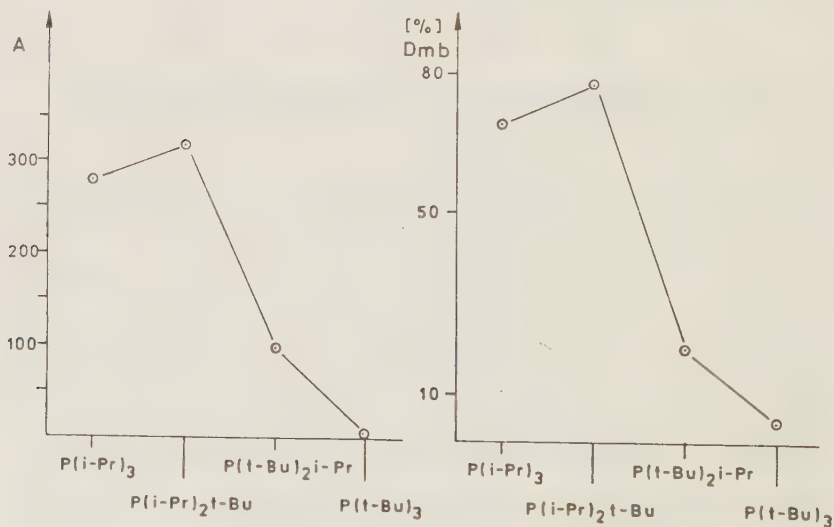


Abb. 9a und 9b : Auftragung der Aktivität (9a) und der Selektivität (9b) für die einzelnen Phosphane der Variationsreihe $P(i-Pr)_3 \rightarrow P(t-Bu)_3$

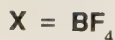
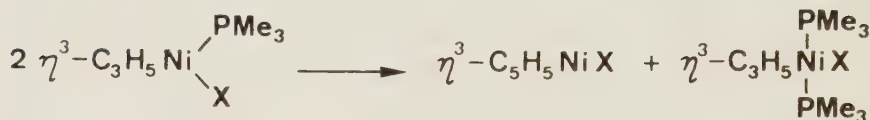
Verhalten. Während die Aktivität um 220 Punkte drastisch sinkt, erfolgt eine Umkehrung der Produktsteuerung (Abb.8). Geht man in der Variationsreihe weiter zum Tertiärbuthylphosphan über, erhält man einen äußerst schwach aktiven Katalysator, dessen Regioselektivität mit der des $\text{P}(\text{Me})_3$ -modifizierten Komplexes auffallende Übereinstimmung (siehe Tab.2, S.13) zeigt. Man sieht sich also mit dem Phänomen konfrontiert, daß hier, anders als bei den bisher besprochenen Gruppen kleine Veränderungen in der Komplexstruktur weitreichende Konsequenzen für die katalytischen Eigenschaften zur Folge haben.

2.5.1.5 Die drei extremen Vertreter der Phosphanreihe - $\text{P}(\text{Me})_3$, $\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{i-Pr}$ und $\text{P}(\text{t-Bu})_3$

An dieser Stelle droht der Zusammenhang zwischen Aktivität, Selektivität und phänomenologischer Beschreibung aufgrund der Vielfältigkeit des Systems unübersichtlich zu werden. Daher erscheint es sinnvoll, nochmals zu erwähnen, daß es ein Ziel dieser Arbeit ist, eine Beziehung zwischen der Struktur der Katalysatoren und deren steuernden Eigenschaften und hier im Besonderen der Aktivität herzustellen. Voraussetzung für vergleichende Variationsreihen ist aber, daß die einzelnen Elemente dieser Reihe identischen Rahmenbedingungen unterworfen sind. Im vorliegenden Fall der Propendimerisation lassen sich die phosphanmodifizierten Katalysatoren nur miteinander vergleichen, wenn sichergestellt ist, daß sie auf die gleiche Art und Weise reagieren. So muß z.B. gewährleistet sein, daß das Phosphan wie es in Schema I formuliert ist, während des gesamten Katalysezyklus am Nickel komplexiert bleibt. Aber genau diese Bedingung ist, wie noch zu zeigen sein wird, bei den beiden extremen Vertretern der Phosphanreihe, $\text{P}(\text{Me})_3$ und $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ aus unterschiedlichen Gründen nicht erfüllt.

K.Sperling¹⁴⁾ konnte zeigen, daß während der Dimerisation von Acrylsäuremethylester die katalytische Aktivität des verwendeten $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiP}(\text{CH}_3)_3\text{BF}_4$ auf-

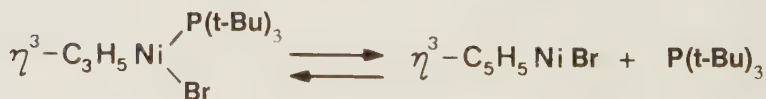
grund einer Disproportionierung gemäß Gl.13 zunächst zurückging, nach ca. 600 Zyklen aber ganz erstarb.



(Gl.13)

Neueste Untersuchungen²⁹⁾ zeigen, daß diese Disproportionierung auch mit EtAlCl_3^- als komplexem Anion während einer unter sehr ähnlichen Bedingungen wie die Propendimerisation verlaufenden Codimerisation von Cyclopentadien und Ethen stattfindet. Der Bisphosphan-Nickelkomplex ist katalytisch inaktiv, der phosphanfreie Komplex nur schwach aktiv und gemessen an der Produktion von 2,3-Dimethylbuten wenig selektiv.

Das $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ konnte zwar erstmals isoliert werden (siehe Kap.7.5), ^1H -NMR-Spektren zeigen jedoch, daß der Komplex in Lösung bei -30°C gemäß Gl.14 z.T. dissoziiert vorliegt.



(Gl.14)

Durch Zugabe einer Lewissäure wie z.B. EtAlCl_2 kommt es am Nickel, wie man anhand der Struktur in Abb.1 ersehen kann, zu einer sterischen Überhäufung der Liganden. Das Dissoziationsgleichgewicht (Gl.14) dürfte daher noch weiter auf die

rechte Seite verschoben werden, so daß als katalytisch aktive Spezies nur noch der phosphanfreie Komplex vorliegen dürfte. Variiert man das Verhältnis von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$ zu $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ im Katalysator, erhält man die in Abb.10 dargestellte Gerüstisomerenverteilung.

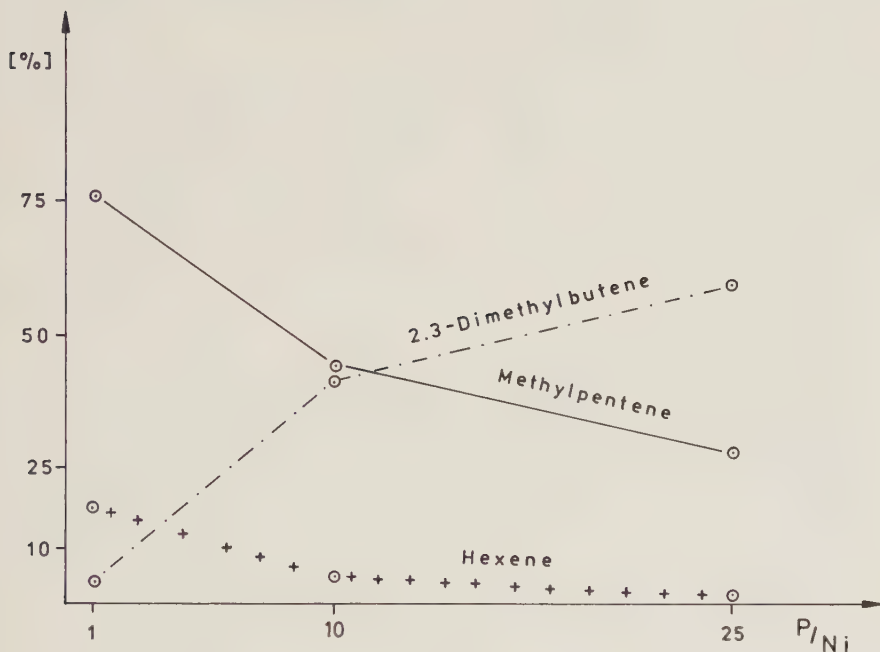


Abb.10: Auftragung der prozentualen Gerüstisomerenverteilung gegen das Verhältnis von $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ zu $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$ im Katalysator

Deutlich wird, daß durch einen hohen Phosphanüberschuß die Produktsteuerung stark verändert wird. Während bei einem P/Ni -Verhältnis von 1:1 der Katalysator eine ähnliche Produktverteilung wie der phosphanfreie Komplex zeigt (siehe Tab.2), kommt es bei 25-fachem Überschuß an $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ zu einer Gerüstisomerenverteilung, die für keinen der sonst im Rahmen dieser Arbeit überprüften

Katalysatoren typisch ist. Die Aktivität ist im gesamten abgebildeten Bereich gleichbleibend niedrig. Ein noch größerer Phosphanüberschuß inaktiviert den Katalysator.

**Tabelle 2 : Isomerenverteilung und Aktivität (Rkzeit 30min, Rktemp.-45°C)
in Abhängigkeit der Phosphate**

Produkt	ohne PR_3	$\text{P}(\text{Me})_3$	$\text{P}(\text{t-But})_3$
4-Me-Penten-1	2,7	1,2	6,8
4-Me-Penten-2-cis	3,8	8,4	3,5
4-Me-Penten-2-trans	67,0	61,1	60,6
2-Me-Penten-1	2,0	2,8	3,5
2-Me-Penten-2	3,2	5,1	2,4
Σ -Me-Pentene	78,7	78,6	76,8
Hexen-2-cis	2,8	2,4	3,1
Hexen-2-trans	13,2	14,3	13,8
Hexen-3	1,0	1,9	0,7
Σ -Hexene	17,0	18,6	17,6
2,3-DiMe-Buten-1	2,4	2,7	4,1
2,3-DiMe-Buten-2	0,1	0,1	0,7
Σ -2,3-DiMe-Butene	2,5	2,8	4,2
Σ -höhere Oligom.	1,4	-, -	1,2
Σ -isomerisierte Prod.	4,3	7,1	3,2
Aktivität	3	9	3

Wenn man auch durch diese Versuchsreihe einen weiteren Hinweis für die Dissoziation (Gl.14) erhält, so kann an dieser Stelle dennoch keine weitere Aussage über die Natur der katalytisch aktiven Spezies bei Phosphanüberschuß gemacht werden. Es bleibt unklar, in welcher Form das $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ Einfluß auf das kata-

lytische Geschehen nimmt. Möglicherweise ist es nur während ganz bestimmter Phasen des Katalysezyklus an das Nickelatom gebunden und kann auf diese Weise nicht alle Reaktionsschritte beeinflussen. Dieses Phänomen wird nocheinmal im nächsten Absatz im Zusammenhang mit den Ergebnissen mit $P(t-Bu)_2i-Pr$ modifizierten Katalysators aufgegriffen.

Bisher wurde als Maß für die Selektivität aus bereits erwähnten Gründen der Prozentsatz an 2,3-Dimethylbuten verwendet. Demnach würde der mit $P(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)$ modifizierte Komplex in die Gruppe der wenig selektiven, mäßig bis schwach aktiven Katalysatoren fallen. Der prozentuale Anteil des C_1C_1 -Olefins 2-Methylpenten-1 ist für alle Phosphane übersichtshalber in Abb.11 dargestellt.

Während die Werte für alle anderen Liganden in den schraffiert dargestellten Bereich von 5-15% fallen, beträgt der Anteil für den $P(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)$ -modifizierte Katalysator 68%. Neben dem 2-Methylpenten-1 läßt der Ligand in nennenswertem Umfang nur noch die Produktion eines weiteren Dimeren, des aus der C_2C_1 -Verknüpfung entstandenen 2,3-Dimethylbuten-1 (20%) zu. 12% bestehen aus höheren Oligomeren.

Im ersten Insertionsschritt nach Gl.6 bildet sich zu mindestens 68% eine n-propyl-Nickelspezies aus, während das Isopropyl-Intermediat zu ca. 20% entsteht. Im zweiten Schritt nach Gl.7 läßt das $P(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)$ nur noch die C_1 -Insertion zu.

Aus eingehenden Studien zur Produktsteuerung^{12,25,30)} ist aber bekannt, daß bei allen anderen untersuchten Phosphanliganden das Verhältnis von Isopropyl- zu n-Propynickel gerade umgekehrt 80 zu 20% beträgt. Es ist anzunehmen, daß durch das $P(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)$ die Bildung des räumlich aufwendigeren $Ni-C_2$ -Intermediats aus sterischen Gründen unterdrückt wird. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß mit der sprunghaften Änderung der Regioselektivität auch die Aktivität drastisch zurückgeht. Man muß davon ausgehen, daß hier die beiden

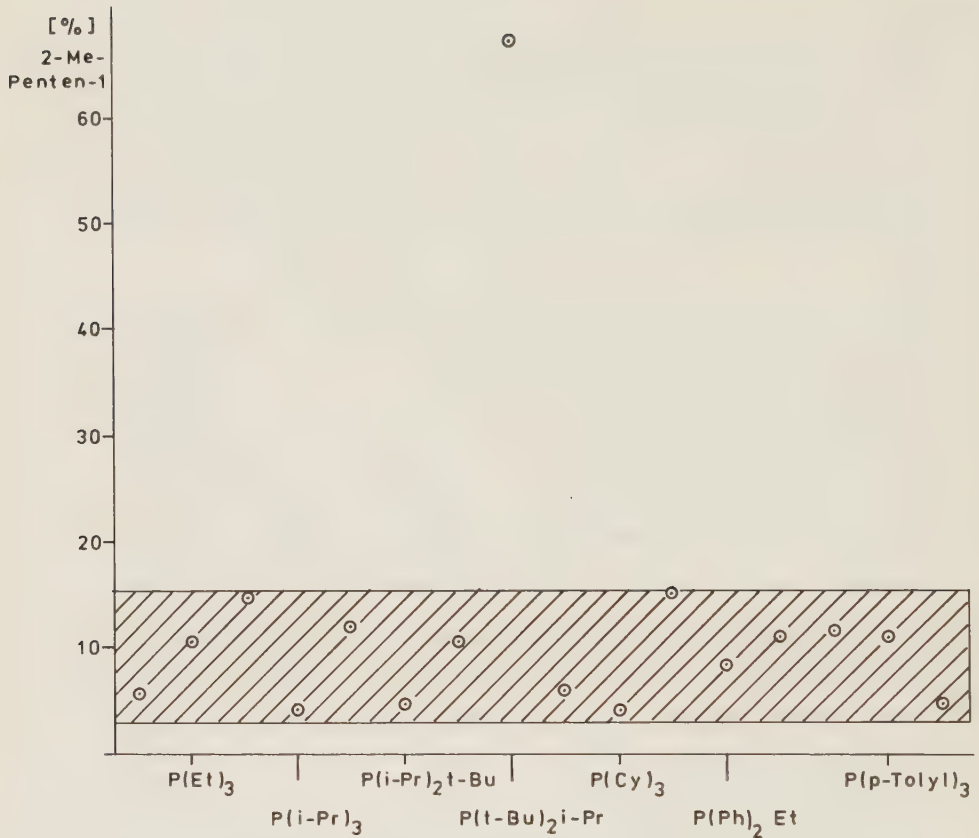


Abb.11 : Prozentualer Anteil von 2-Methylpenten-1 an der Gesamtsumme aller produzierten Propendimeren und Oligomeren für alle durchgeführten Katalysen

gesteuerten Größen untrennbar miteinander verknüpft sind. Dieses Phänomen wird an anderer Stelle (Kap.5) noch ausführlich diskutiert.

Eine für die vergleichsweise mäßige Aktivität als Ursache in Frage kommende Dissoziation des Komplexes (Gl.14) konnte nicht nachgewiesen werden. Setzt man das Phosphan im Überschuß ein, ändert sich die Zusammensetzung der Produkte nicht. Die Aktivität geht allerdings zurück.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse läßt sich noch zusätzlich eine Aussage über den $P(t-C_4H_9)_3$ -modifizierten Katalysator machen; trotz eingesetztem Phosphanüberschuß kann ausgeschlossen werden, daß der Ligand während des gesamten Katalysezyklus am Nickel fixiert ist. Denn dann sollte, da ja das $P(t-C_4H_9)_3$ sterisch noch anspruchsvoller als das $P(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)$ ist, hauptsächlich 2-Methylpenten-1 entstehen. Daß die katalytisch aktive Spezies aber nicht während der gesamten Zeit ligandfrei vorliegt, zeigt der unter Phosphanüberschuß produzierte Anteil an 2,3-Dimethylbuten von 60% (Abb.10), der für den nicht modifizierten Katalysator völlig untypisch ist (siehe Tab.2). Hier kommt es also im ersten Insertionsschritt (Gl.6) hauptsächlich zur Ausbildung des Isopropyl-Nickel-Intermediats.

2.5.1.6 Überblick

Obwohl die bisherigen Diskussionen über Selektivität, Aktivität und Struktur lediglich auf der Basis phänomenologischer Phosphanbeschreibungen (sterisch anspruchsvoll, weniger anspruchsvoll etc.) geführt wurden, konnten doch schon trendhafte Beziehungen zwischen Aktivität und Regioselektivität aufgezeigt werden :

Der Hauptanteil der eingesetzten Nickelkomplexe läßt sich in drei unterschiedliche Gruppen einteilen, deren Elemente sich in Aktivität, Selektivität und Struktur ähneln.

Die steuernden Eigenschaften der gemischt substituierten Phosphane ergeben sich nicht streng additiv aus den Beiträgen der einzelnen Reste, die von den symmetrisch substituierten ^{*} Phosphanen abgeleitet werden können.

Das im Vergleich untypische Katalyseverhalten dreier extremer Vertreter der Phosphanreihe konnte auf unterschiedliche Phänomene zurückgeführt werden.

^{*} Die Begriffe 'symmetrisch substituierte Phosphane' und 'symmetrische Phosphane' werden in der vorliegenden Arbeit im Sinne einer von C.Tolman³¹⁾ übernommenen Regelung für Phosphane mit drei gleichen Substituenten verwendet.

2.6 Korrelationsversuche

Um das katalytische Geschehen am Nickel weiter aufzuhellen, wird ein präziseres Instrument benötigt, daß die entscheidenden Strukturmerkmale der Katalysatoren in einen möglichst quantitativen Zusammenhang mit ihrer Aktivität und Regioselektivität bringen kann.

Die katalytisch aktive Spezies ist nicht unmittelbar zugänglich, sodaß zum Studium ihrer Struktur ein geeigneter Vorläuferkomplex ausgewählt werden mußte. Das 1:1-Addukt aus $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3$ und EtAlCl_2 wäre zwar, da es laut Schema 1 die direkte Vorstufe des eigentlichen Katalysators ist, ideal, aber Verbindungen dieser Art sind mit wenigen Ausnahmen (siehe Kap.2.2) kaum zu isolieren oder zu charakterisieren³²⁾. Die gut zugänglichen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3$ Verbindungen besitzen, abgesehen von dem komplexen Anion, die gleichen Strukturmerkmale wie die katalytisch aktive Spezies und sind leicht charakterisierbar. Sie stellen daher für Korrelationsversuche gut geeignete Verbindungen dar.

Parameter, die zur Korrelation der katalytischen und strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungen eingesetzt werden sollen, müssen sich auf ein allen Komplexen gemeinsames Merkmal beziehen, gleichzeitig aber möglichst empfindlich auf die strukturellen Veränderungen der Phosphanvariation reagieren. Die in Frage kommenden Meßgrößen lassen sich in zwei Gruppen einteilen :

1. Parameter, die an den Vorläuferkomplexen selbst gemessen werden
2. Parameter, die am freien Phosphan oder im Zusammenhang mit anderen Systemen bestimmt werden.

Unter Einbeziehung der erwähnten Kriterien, sowie weiterer Gesichtspunkte, die im Zusammenhang mit den einzelnen Korrelationsversuchen erörtert werden, wurden sechs Größen ausgewählt. Davon gehören zwei, die ^{31}P -NMR chemische Ver-

schiebung der komplexierten Phosphane und die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung der η^3 -gebundenen Kohlenstoffatome zur ersten Gruppe. Die anderen vier Meßgrößen, der Kegelöffnungswinkel θ , der elektronische Parameter χ , die Taft-Konstante und die ^{61}Ni -NMR chemische Verschiebungen sind der zweiten Gruppe zuzuordnen. Im folgenden werden die Ergebnisse der Korrelationsversuche zwischen den in Tab. I aufgelisteten Aktivitäten und den vorgestellten Parametern einzeln diskutiert.

2.6.1 Der Kegelöffnungswinkel θ

Es liegt nahe, nachdem in Abschnitt 2.5 die steuernden Katalysatoreigenschaften auf der Basis sterischer Gesichtspunkte diskutiert wurden, zuerst den von C. Tolman³¹⁾ eingeführten Kegelöffnungswinkel θ auf seine Korrelierbarkeit zu überprüfen, da er definitionsgemäß eine rein sterische Größe darstellt. θ wurde von Tolman als der Öffnungswinkel eines zylindrischen Konus beschrieben, der seinen Ursprung in einem Abstand von 2,28 Å vom Zentrum des Phosphoratoms findet, und der gerade die van der Waals Radien der äußersten Substituentenatome berührt. Diese Definition gilt eigentlich nur für symmetrisch substituierte Phosphane. Sie kann aber, wie die trigonometrischen Überlegungen entstammende Gl.15 zeigt, auch auf gemischt substituierte Phosphane ausgedehnt werden³¹⁾.

$$\theta = 2/3 \sum_{i=1}^3 \theta_i/2 \quad (\text{Gl.15})$$

Die θ_i sind die Kegelwinkel der symmetrischen Phosphane

In Tab.3 sind die der Literatur³¹⁾ entnommenen Kegelöffnungswinkel der zur Katalyse eingesetzten Phosphane aufgelistet.

Tab.3 : Kegelöffnungswinkel $\theta^{31)}$ einiger Phosphane

Phosphan	θ [Grad]	Phosphan	θ [Grad]
$P(Me)_3$	118	$P(m\text{-Tolyl})_3$	145
$P(Et)_3$	132	$P(m\text{-Cl-Phenyl})_3$	145
$P(n\text{-Pr})_3$	132	$P(p\text{-Cl-Phenyl})_3$	145
$P(n\text{-Bu})_3$	132	PCy_3	170
$P(Benz)_3$	139	$P(i\text{-Pr})_3$	160
$P(Et)_2Ph$	136	$P(i\text{-Pr})_2t\text{-Bu}$	167
$P(Et)Ph_2$	140	$P(t\text{-Bu})_2i\text{-Pr}$	175
$P(Ph)_3$	145	$P(t\text{-Bu})_3$	182
$P(p\text{-Tolyl})_3$	145		

In Abb.12 ist die Katalysatoraktivität als Funktion der θ -Werte aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß die katalytische Aktivität in starkem Maße von der Raumerfüllung der Phosphanliganden abhängig ist. Die Aktivität steigt mit zunehmender Raumerfüllung stark an, erreicht bei 167° sein Maximum und fällt bei noch größeren Kegelwinkeln wieder steil ab. Der Gesamttrend ist zwar deutlich, bei der Korrelation von Aktivitäten sehr ähnlicher Phosphane versagt das Modell aber. Die Winkel der verschiedenen n-Alkyl- oder Arylphosphane besitzen, wie man Tab.3 entnehmen kann, innerhalb der jeweiligen Gruppe den gleichen Wert. Die unterschiedlichen Aktivitäten dieser Phosphanliganden gehen daher entweder auf Effekte zurück, die sich der sterischen Charakteristik überlagern, oder das angewendete Modell kann kleinen strukturellen Veränderungen nicht Rechnung tragen.

Die exponierte Lage der beiden sterisch anspruchsvollsten Liganden ist an anderer Stelle schon erörtert worden (siehe Kap. 2.5.1.5 S.26). Die Position von $P(Cy)_3$ im absteigenden Ast des Diagramms ist aber unverständlich. Die Produktverteilung

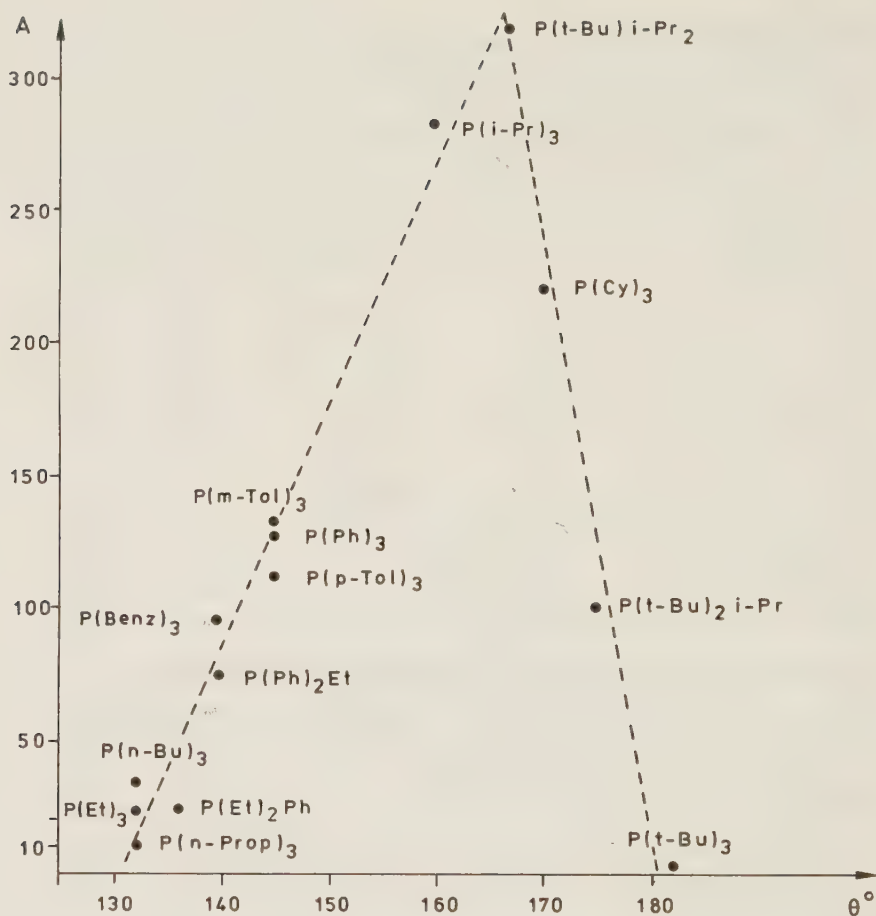
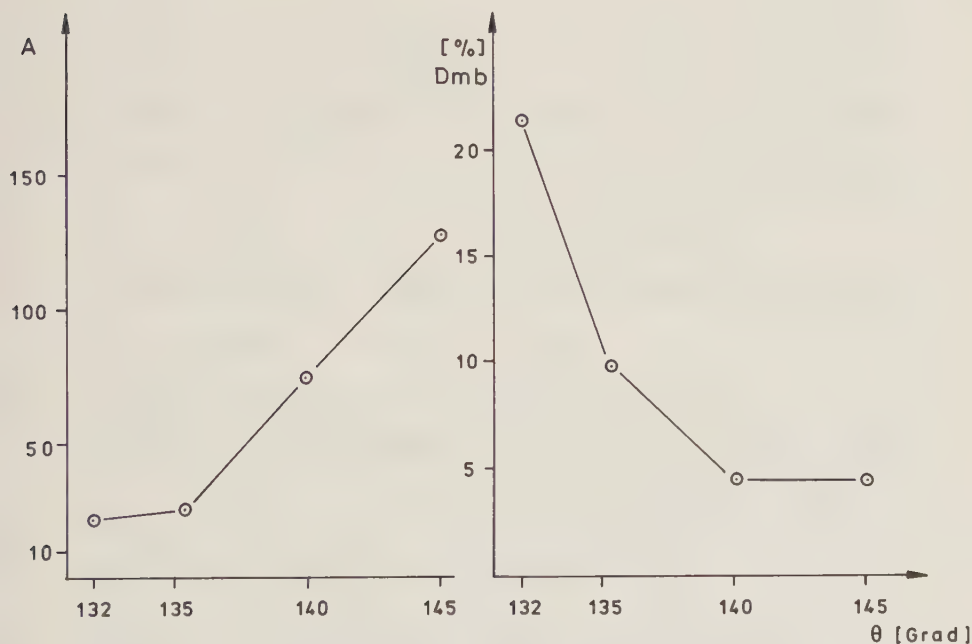


Abb.12 : Katalysatoraktivität als Funktion der θ -Werte

des mit diesem Liganden modifizierten Komplexes ist typisch für einen stark aktiven Katalysator (siehe Tab.12/Kap.7.6.6). Das C_1C_1 Verknüpfungsprodukt wird nur zu 4,4%, das 2,3-Dimethylbuten-1 dagegen zu 70% gefunden. Sollte es hier aus sterischen Gründen zu einem Einbruch der Katalysatoraktivität kommen, so ist er im Unterschied zum $P(t-Bu)_2i-Pr$ jedenfalls nicht mit einer auch nur gerin-

gen Änderung der Produktsteuerung verbunden.

Es bietet sich an, das in Kap.2.5.1.3 angesprochene Additionsprinzip wiederum am Beispiel der Variationsreihe $P(Et)_3 \rightarrow P(Ph)_3$ zu überprüfen, da gemäß Gl.15 die Kegelwinkel der gemischt substituierten aus den Werten der symmetrischen Phosphane durch Summation bestimmt werden. In der Abb.13a ist für diese Reihe die Aktivität und in Abb.13b die Selektivität gemessen, an der prozentualen Produktion an 2,3-Dimethylbuten gegen den Kegelwinkel θ aufgetragen.



Abbn.13a und 13b : Aktivität (a) und Selektivität (b) als Funktion der Kegelwinkel für die Variationsreihe $P(Et)_3 \rightarrow P(Ph)_3$

Dabei stellt man fest, daß die Aktivität bei Ersatz einer Ethylgruppe wieder eine Sprungstelle zeigt, sich danach aber als lineare Funktion des Kegelwinkels darstellt. Für die Regioselektivität (Abb.13b) ergibt sich ein vergleichbares Bild. Das steuernde Verhalten der Liganden innerhalb dieser Reihe kann also zu einem

gewissen Ausmaß auf der Basis einer einfachen Summation sterischer Faktoren (Gl.15) vorausgesagt werden. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse kann das Additionsprinzip zwar aufrecht erhalten werden, allerdings soll die nur auf den Meßwerten einer Variationsreihe beruhende Diskussion hier nicht weiter vertieft werden.

Vielmehr erscheint es sinnvoll, da zwischen Aktivität und Kegelöffnungswinkel offenbar ein gewisser Zusammenhang besteht, die Qualität der Größe θ näher zu untersuchen.

Der Abstand von 2,28 Å, den Tolman zwischen den Ursprung des Kegelmantels und das Phosphoratom legte, soll die Länge der Ni-P-Bindung in den $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ -Komplexen repräsentieren. Die Bindungsabstände der zur Katalyse verwendeten Verbindungen müssen mit diesem Wert aber nicht übereinstimmen. Im $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{MeAlCl}_2)\text{P}(\text{Cy})_3$ (Abb.1) beträgt die Distanz zwischen Phosphor und Nickel z.B. nur 2,22 Å³³⁾. Zusätzlich wird im Tolman'schen Ansatz nicht berücksichtigt, daß auch symmetrisch substituierte Phosphane unsymmetrische Konformationen einnehmen können, die durch einen zylindrischen Kegelmantel nur unzureichend beschrieben werden. 1977 wurde von Immirzi und Musco³⁴⁾ eine verfeinerte Methode vorgestellt, um einen, dem Kegelöffnungswinkel vergleichbaren sterischen Parameter zu bestimmen.

Auf der Basis kristallographischer Daten verschiedener Metall-Phosphan-Komplexe ließen sie, wie Abb.14 zeigt, eine im Metallatom entspringende Tangente t an die äußersten van der Waals Radien der Phosphanreste 360° um die M-P-Achse kreisen. Das Ende der Tangente beschreibt dabei eine geschlossene, aber nicht kreisförmige Linie. Der zwischen der M-P-Bindung und der Tangente eingeschlossene Winkel $\theta/2$ ändert sich dabei ständig. Durch Integration der verschiedenen, vom Umdrehungsgrad der Tangente abhängigen Werte für $\theta/2$ läßt sich eine dem Tolman'schen Kegelwinkel vergleichbare Größe $\mathcal{V}$ angeben, die allerdings, da sie auf kristallographischen Meßdaten beruht, die sterische Raumerfüllung der

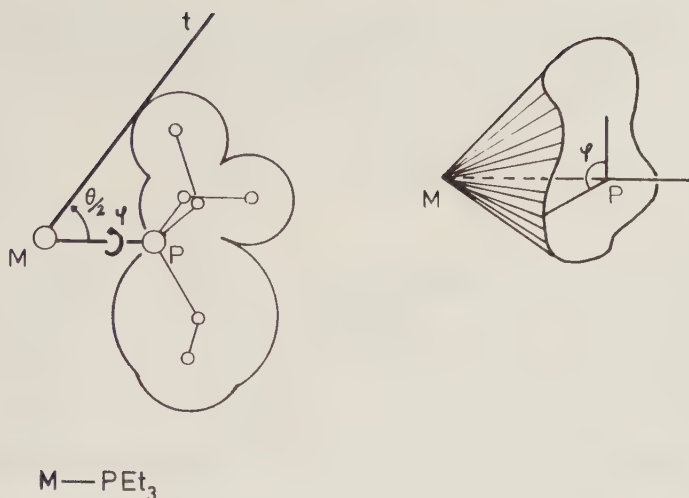


Abb.14 : Bestimmung der Kegelwinkel ν nach der Methode von Immirzi und Musco³⁴⁾

Phosphane genauer beschreibt. Immirzi und Musco stellten fest, daß das gleiche Phosphan in verschiedenen Metallkomplexen je nach Größe der restlichen Liganden am Metall auch verschiedene Werte für ν annimmt, gewissermaßen also komprimierbar ist. Für $P(Ph)_3$ wurden so Winkel von 123.5 bis 133.8° ermittelt. So ist z.B. die Kompressibilität der sperrigen Phosphane $P(Cy)_3$ und $P(t-Bu)_2Ph$ mit 9 bzw. 8% größer als die des vergleichsweise kleinen $P(Ph)_2Me$. Allgemein sind die von Immirzi und Musco veröffentlichten Kegelwinkel alle kleiner als die von Tolman bestimmten. Während die Differenz der Parameter θ und ν beim $P(Et)_3$ nur ca. 2° beträgt, wächst sie für das $P(Cy)_3$ schon auf 20 bis 30° an. Mit Kenntnis dieser Arbeit ist es verständlich, daß der von Tolman eingeführte Kegelwinkel per definitionem keine die sterischen Belange der Phosphanstruktur

exakt beschreibende Größe sein kann. Selbst wenn die gemessenen Katalysatoraktivitäten ausschließlich auf sterische Einflüsse zurückzuführen wären, ließe sich mit θ nur eine trendhafte Korrelation erreichen.

2.6.2 Der elektronische Parameter χ

Neben dem Kegelöffnungswinkel θ verwendete Tolman³¹⁾ aufbauend auf Arbeiten von Strohmeier³⁵⁾ und Horrocks³⁶⁾ einen Parameter χ , der unabhängig von sterischen Gesichtspunkten die elektronischen Eigenschaften der Phosphane beschreiben soll. Dazu wird für die $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexe die C=O Streckschwingung als Funktion der Phosphanliganden L gemessen. Dabei dient das $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{t-Bu})_3$ mit $\nu_0(\text{C}=\text{O})=2056,1 \text{ cm}^{-1}$ als Referenzsubstanz. Nach der Gleichung $\chi_i = (\nu - \nu_0)/3$ läßt sich der Beitrag für einen einzelnen Substituenten symmetrischer Phosphane bestimmen. Ähnlich wie für den Kegelwinkel θ (Kap.2.6.1) ergibt sich dann durch Addition der einzelnen χ_i der elektronische Parameter χ eines Phosphans :

$$\chi = \sum_{i=1}^3 \chi_i$$

Diese Größe kann als relatives Maß für die π -Acceptorstärke das steuernde Verhalten eines Phosphanliganden bei einigen Reaktionen gut beschreiben³⁷⁾. So ist z.B. die Sechs- oder Achtringbildung bei der Nickel-katalysierten Dimerisation von Butadien zu Cyclooctadien und Vinylcyclohexen neben sterischen Faktoren vor allem von dem elektronischen Parameter χ des komplexierten Phosphans abhängig^{38,39)}.

Tab.4 stellt die der Literatur³¹⁾ entnommenen χ -Werte den Aktivitäten der von mir eingesetzten Katalysatoren gegenüber.

Tab.4 : Katalysatoraktivität und relative π -Acceptorstärke χ der verwendeten Phosphane nach Tolman³¹⁾

Phosphan	χ [cm^{-1}]	Aktivität
$\text{P}(\text{Me})_3$	8,1	9
$\text{P}(\text{Et})_3$	5,6 	24 
$\text{P}(\text{n-Bu})_3$	4,2	35
$\text{P}(\text{Et})_2\text{Ph}$	7,6	25
$\text{P}(\text{Et})\text{Ph}_2$	10,6 	75 
$\text{P}(\text{Ph})_3$	13,2 	128
$\text{P}(\text{p-Tolyl})_3$	10,6	112
$\text{P}(\text{m-Tolyl})_3$	11,1	132
$\text{P}(\text{Benz})_3$	10,3	92
$\text{P}(\text{Cy})_3$	0,3	220
$\text{P}(\text{i-Pr})_3$	3,1	283
$\text{P}(\text{i-Pr})_2\text{t-Bu}$	2,0	319
$\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{i-Pr}$	1,0	100
$\text{P}(\text{t-Bu})_3$	0,0	3

Wie man der Tabelle entnehmen kann, stehen die Aktivitäten der Katalysatoren offenbar in keinem übergeordneten Zusammenhang mit den durch den Parameter χ charakterisierten elektronischen Eigenschaften ihrer Phosphane. Es lassen sich lediglich zwei Untergruppen von Phosphanen bilden, in denen die Aktivität eine gewisse Abhängigkeit von χ zeigt. Die in Tab.4 eingezeichneten Pfeile veranschaulichen aber, daß die Art der Abhängigkeit unterschiedlich ist. Die Auftragung der Aktivität gegen χ für vier Alkyl-substituierte Phosphane in Abb.15 zeigt, daß hier nicht einmal eine trendhafte Korrelation möglich ist.

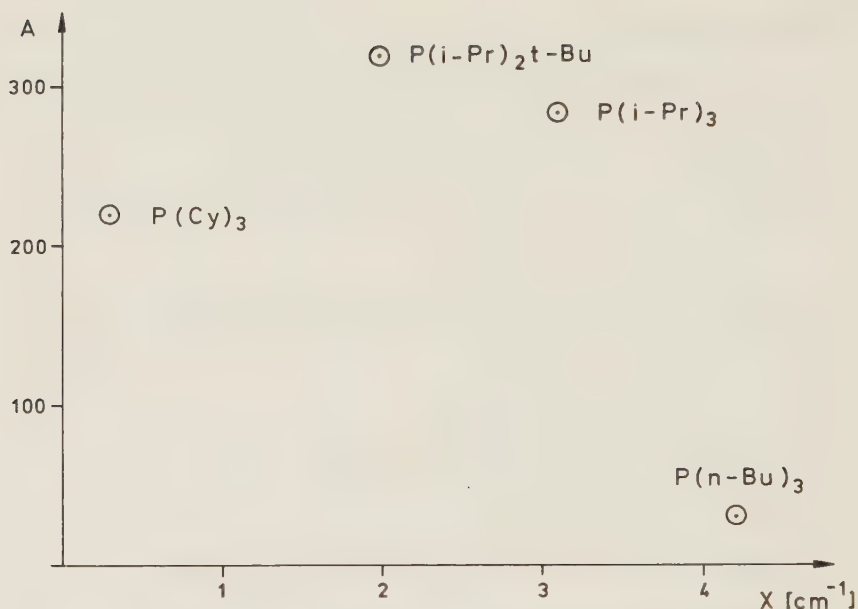
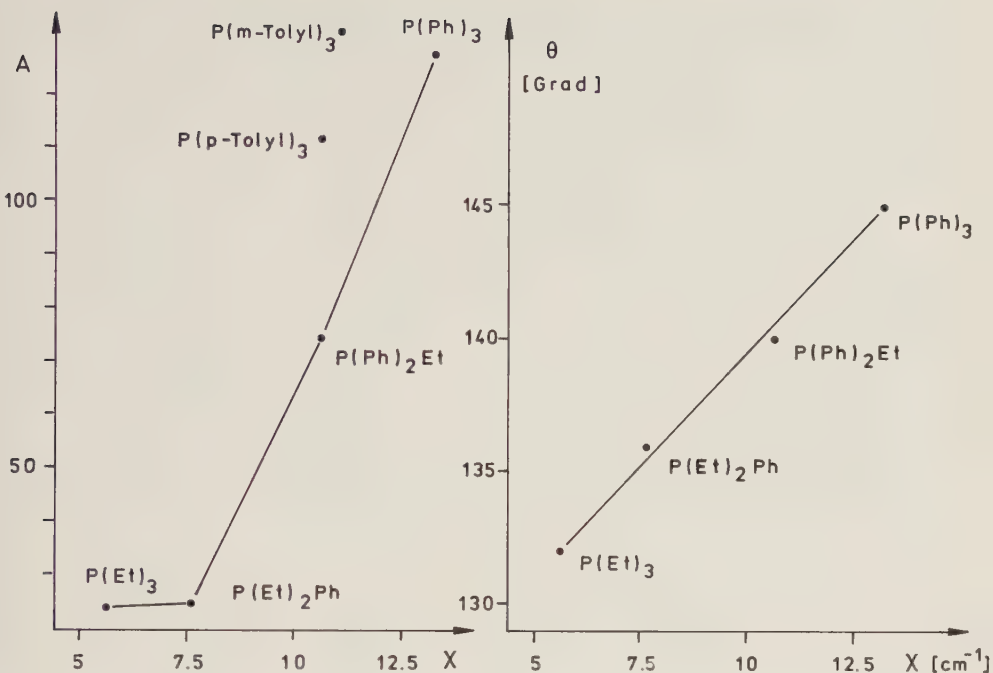


Abb.15 : Auftragung der Aktivität gegen die relative π -Akzeptorstärke χ für vier Phosphane

Greift man aber die schon mehrfach diskutierte Variationsreihe $\text{P}(\text{Et})_3 \rightarrow \text{P}(\text{Ph})_3$ heraus, so ergibt sich durch Auftragung der Aktivität gegen den Parameter χ eine Darstellung mit bekanntem Kurvenverlauf (Abb.16). Der Graph steigt monoton, verläuft aber ab dem $\text{P}(\text{Et})_2\text{Ph}$ nahezu linear. Daraus kann aber kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Aktivität und elektronischer Eigenschaft hergeleitet werden, denn wenn man die Auftragung auf andere aromatisch substituierte Phosphane erweitert, läßt sich kein übergeordnetes Prinzip mehr erkennen. Vor allen Dingen aber muß beachtet werden, daß auch der Kegelöffnungswinkel θ , wie man aus Abb.17 ersehen kann, für die betrachtete Variationsreihe mit dem elektronischen Parameter χ linear korreliert.

Ein Vergleich mit wesentlich umfangreicheren Auftragungen dieser Art³¹⁾ zeigen, daß sich lineare Beziehungen zwischen θ und χ nur in Ausnahmefällen für einige,



Abbn.16 und 17 : Auftragung der Aktivität (16) und des Kegelwinkels (17) gegen die relative π -Acceptorstärke χ in der Variationsreihe $P(Et)_3 \rightarrow P(Ph)_3$

strukturell sehr ähnliche Liganden ergeben.

2.6.3 Die Taft-Konstante

1965 fand Walter³²⁾, daß bei der Nickel-katalysierten Propendimerisation der produzierte Anteil an 2,3-Dimethylbuten-1 proportional der Summe der Taftkonstanten der drei am Phosphor gebundenen Substituenten ist. Später gelang es Karmann³¹⁾ in einigen Fällen eine lineare Beziehung zwischen den Taftkonstanten einiger Phosphane und dem logarithmischen Additionsverhältnis

$\text{Ni} \rightarrow \text{C}_2/\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$ im zweiten Katalyseschritt nach Gl.11 aufzustellen. Es lag daher nahe, zu überprüfen, ob sich auch zwischen der Aktivität und den Taftkonstanten eine Korrelation ergibt. Zunächst erscheint es daher sinnvoll, noch einmal kurz auf die Bedeutung dieser Konstanten einzugehen.

Auf der Grundlage von Reaktionsgeschwindigkeiten basisch und sauer katalysierter Hydrolysen von Estern des Typs RCOOC_2H_5 definierte Taft⁴⁰⁾ eine nach ihm benannte Konstante σ^* , die unter Vernachlässigung mesomerer und sterischer Effekte die rein induktiven Eigenschaften der Substituenten R beschreibt. Es konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe der σ^* -Werte Reaktionsgeschwindigkeiten für Systeme relativ genau berechenbar sind, bei denen aufgrund der gewählten Rahmenbedingungen sterische und mesomere Einflüsse der eingesetzten Substituenten R von vornherein ausgeschlossen waren^{41,42)}.

Tab.5 : Aktivität und Summe der Taftkonstanten⁴³⁾ für einige Phosphane

Phosphan	$\Sigma-\sigma^*$	Aktivität
P(Me) ₃	0.00	9
P(Et) ₃	-0.30	24
P(n-Pr) ₃	-0.36	12
P(n-Bu) ₃	-0.39	35
P(Et) ₂ Ph	0.40	25
P(Et)Ph ₂	1.10	75
P(Ph) ₃	1.80	128
P(Benz) ₃	0.66	92
P(Cy) ₃	-0.45	220
P(i-Pr) ₃	-0.57	283
P(i-Pr) ₂ t-Bu	-0.68	319
P(t-Bu) ₂ i-Pr	-0.79	100
P(t-Bu) ₃	-0.90	3

In Tab.5 sind die sich aus den Beiträgen der Substituenten addierenden Taftkonstanten der Phosphane aufgelistet, soweit sie der Literatur⁴³⁾ entnommen werden konnten. Stark negative σ^* -Werte deuten auf sehr basische, positive dagegen auf schwach basische Phosphane hin. Für die beiden Toly-substituierten Liganden standen keine Konstanten zur Verfügung, sie sollten jedoch einen positiven, dem Triphenylphosphan vergleichbaren Wert besitzen.

Trägt man nun die Aktivität der Katalysatoren gegen die Taftkonstantensumme ihrer Phosphane auf, erhält man die in Abb.18 gezeigte Graphik.

Wenn auch deutlich wird, daß es keinen allgemeinen Trend gibt, dem sich alle Liganden fügen, so läßt sich doch zumindest zwischen den Taftkonstanten und

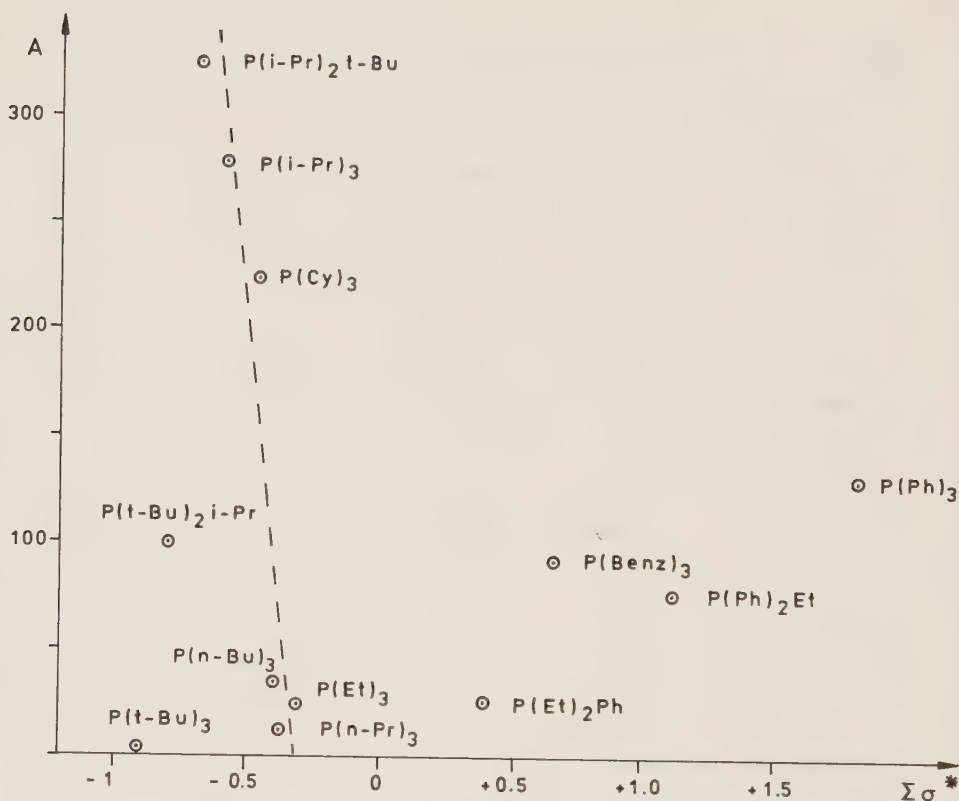


Abb.18 : Auftragung der Katalysatoraktivität gegen die Taftkonstantensumme der Phosphane

Aktivitäten der alkylsubstituierten Phosphane ein Zusammenhang erkennen, wenn man, wie üblich von den größten Phosphanen $P(t-Bu)_2 i-Pr$ und $P(t-Bu)_3$ absieht. Demnach scheint eine hohe Katalysatoraktivität auf einen möglichst hohen +I-Effekt der drei Phosphorsubstituenten zurückführbar zu sein. Diese Betrachtungsweise ist jedoch keinesfalls zwingend, wenn man berücksichtigt, daß sich zwischen der Taftkonstanten eines alkylsubstituierten Phosphans und seiner durch den Kegelwinkel θ vereinfacht wiedergegebenen sterischen Raumerfüllung eine nahezu lineare Korrelation ergibt (Abb.19).

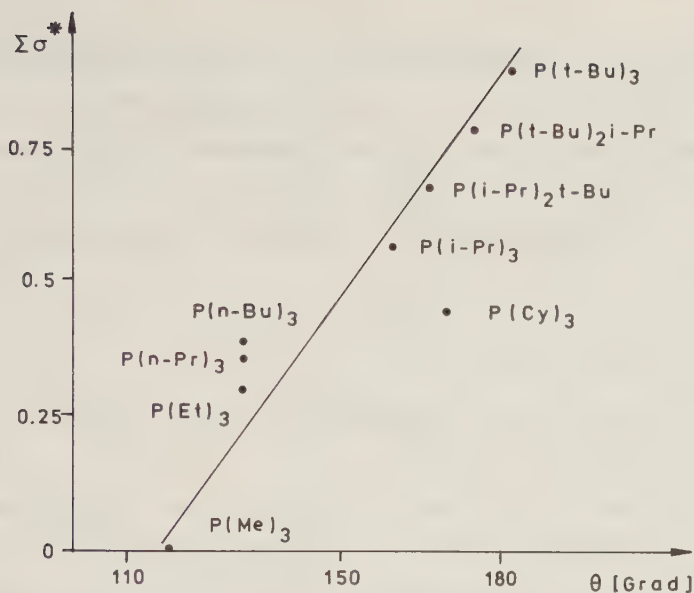


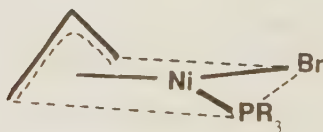
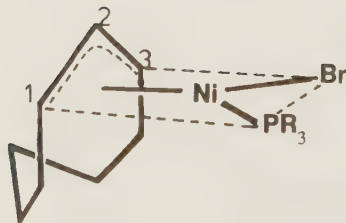
Abb.19 : Korrelation der Taftkonstantensumme einiger Phosphane mit dem Tolman'schen Kegelwinkel θ .

Bei der Definition der Taftkonstanten⁴⁰⁾ wurde nur der sterische Einfluß des Substituenten auf ein benachbartes, aktives Reaktionszentrum ausgeschlossen. Es gibt aber durchaus einen Zusammenhang zwischen dem induktiven Effekt und der Struktur der Alkylsubstituenten, wie Abb.19 deutlich zeigt. Daher ist die Beziehung zwischen der Aktivität von Katalysatoren mit alkylsubstituierten Phosphanen und ihren Taftkonstanten wohl doch nur über den Umweg induktiver Effekte auf sterische Eigenschaften zurückzuführen. Einen zusätzlichen Hinweis darauf erhält man, wenn man das katalytische Verhalten von Komplexen mit aromatisch substituierten Phosphanen betrachtet. In Abb.18 fallen sie aufgrund des elektronenanziehenden Charakters ihres aromatischen π -Systems und der damit verbundenen geringen Basizität aus dem Trend der alkylsubstituierten Phosphane heraus. Sie müßten eigentlich, den positiven σ^+ -Werten zufolge, eine verschwin-

dend geringe Aktivität besitzen. Trägt man aber den Kegelwinkel θ gegen die Aktivität auf (Abb.12), so fügen sich die aromatisch substituierten Phosphane mit ihren mittleren Aktivitäten und den mittelgroßen Kegelwinkeln θ gut in die Reihe der Alkylphosphane ein. Offenbar bestimmt allein die räumliche Struktur der Liganden unter Vernachlässigung der induktiven Effekte ihrer Arylreste die katalytische Aktivität.

2.6.4 Die chemische Verschiebung der Allyl-C-Atome in der ^{13}C -NMR

Die ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen δ der allylischen C-Atome im $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3$ bieten den Vorteil, daß sie direkt am Vorläuferkomplex der katalytisch aktiven Spezies gemessen werden können. Da das System $(\eta^3\text{-Cyclooctenyl})\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3$ [13] schon Gegenstand einer systematischen Untersuchung der ^{13}C -Daten als Funktion verschiedener Phosphane und Posphite war⁴⁴⁾, konnten die für die vorliegende Arbeit interessanten Werte übernommen werden. Der Einfluß der Liganden auf die drei η^3 -gebundenen Kohlenstoffe sollten für die beiden ähnlichen, unten abgebildeten Systeme vergleichbar sein.



Tab.6 : ^{13}C -NMR-Daten⁴⁴⁾ von $(\eta^3\text{-cyclooctenyl})\text{Ni}(\text{Br})\text{L}$
(25 MHz, d-Toluol, -30°C)

L	$\delta_{(\text{C1})}$	J(P-C1)	$\delta_{(\text{C2})}$	J(P-C2)	$\delta_{(\text{C3})}$	J(P-C3)	Aktiv.
$\text{P}(\text{Et})_3$	61.33	5.0	107.09	1.0	85.85	22.0	24
$\text{P}(\text{n-Bu})_3$	61.80	5.1	106.74	1.0	86.61	22.2	35
$\text{P}(\text{Et})_2\text{Ph}$	64.17	4.7	106.89	1.1	86.08	22.3	25
$\text{P}(\text{Ph})_2\text{Et}$	67.07	3.8	107.09	1.2	85.72	22.6	75
$\text{P}(\text{Ph})_3$	70.1	0.0	107.75	0.9	86.58	21.6	128
$\text{P}(\text{Benz})_3$	64.87	3.1	107.70	1.2	86.53	23.5	92
$\text{P}(\text{Cy})_3$	61.92	4.9	106.85	0.9	86.18	20.9	220
$\text{P}(\text{i-Pr})_3$	61.87	4.7	106.49	1.1	85.92	21.3	283
$\text{P}(\text{i-Pr})_2\text{t-Bu}$	59.16	4.3	105.56	0.9	86.64	20.8	319
$\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{i-Pr}$	63.72	3.7	105.88	1.7	84.03	21.0	100

Wie Tab.6 zeigt, üben die unterschiedlichen Phosphane keinen großen Einfluß auf die chemische Verschiebung oder die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung aus. Zusätzlich lassen die beobachteten minimalen Differenzen der Parameter kein übergeordnetes Prinzip erkennen, so daß sich auf der Grundlage dieser ^{13}C -NMR Daten kein Zusammenhang zwischen Struktur und Wirkung der Katalysatoren ergibt.

2.6.5 Die ^{61}Ni -NMR chemische Verschiebung

Unglücklicherweise lassen sich von den $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3$ -Komplexen keine auswertbaren ^{61}Ni -NMR-Spektren aufnehmen, da es durch die planare Geometrie am Nickel-Zentralatom und der damit verbundenen wenig homogenen Ladungs-

verteilung am Nickel zu sehr breiten, nicht interpretierbaren Signalen kommt⁴⁵⁾. Aus diesem Grund wurden, um den Einfluß der verschiedenen Phosphane auf die chemische Verschiebung des Nickels studieren zu können, die tetraedrischen $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ -Komplexe vermessen. Sie sind leicht zugänglich, und dienten auch früher schon zur Bestimmung des elektronischen Parameters χ der Phosphane³¹⁾ (siehe Kap.2.6.2). Die durch eine 1:1-Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit PR_3 in Toluol hergestellten Komplexe wurden nicht isoliert, sondern nach ihrer Charakterisierung durch die ^{13}C - und ^{31}P -NMR direkt vermessen.

Tab.7 gibt eine Übersicht der ^{31}P - und ^{61}Ni -NMR Daten. Zusätzlich sind noch die schon in Kap.2.5.2 diskutierten χ -Werte aufgelistet.

Tab.7 : ^{31}P -, ^{61}Ni -NMR Daten und χ -Werte für die Komplexe $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$

PR_3	$\chi[\text{cm}^{-1}]$	$^{31}\text{P}\delta$	$^{61}\text{Ni}\delta$	$J(\text{Ni-P})[\text{Hz}]$
$\text{P}(\text{Me})_3$	8.0	-21.7	-9.0	238
$\text{P}(\text{m-Tolyl})_3$	11.1	30.7	-6.8	236
$\text{P}(\text{Cy})_3$	0.3	44.4	-50.5	252
$\text{P}(\text{i-Pr})_3$	3.1	55.4	-75.4	229
$\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{i-Pr}$	1.0	78.1	14.7	228
$\text{P}(\text{t-Bu})_3$	0.0	90.9	31.0	227

Für Eisen-, Rhodium- und Kobalt-organische Verbindungen wird die chemische Verschiebung der Metallkerne in der ^{57}Fe -⁴⁶⁾, ^{103}Rh -⁴⁷⁾ und ^{59}Co -NMR⁴⁸⁾ Spektroskopie als umgekehrt proportional ihrer mittleren Anregungsenergie angegeben, was in etwa dem Abstand zwischen dem HOMO und LUMO der Verbindung entspricht. Diese Verhältnisse lassen sich nach Schumann et al.⁴⁹⁾ auch auf Nickel-organische Verbindungen übertragen. Damit ist die chemische Verschiebung des ^{61}Ni -Kerns in den Tricarbonyl-Komplexen auch ein Maß für die Stabilität der

Nickel-Phosphor Bindung⁵⁰⁾. Bei einer schwachen Bindung kommt es durch die kleine mittlere Anregungsenergie zu einer starken Entschirmung des Nickelatoms mit einem dementsprechend großen Verschiebungswert. Dieses Phänomen stimmt auch mit dem experimentellen Befund überein. Das aufgrund seiner schwachen Bindung in den $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3$ -Komplexen zur Dissoziation neigende $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (Gl.14) besitzt in der Reihe der aufgelisteten Phosphane die größte Verschiebung. Auffällig ist hier, daß der an den gleichen Komplexen bestimmte elektronische Parameter χ , der ja mit der π -Akzeptorstärke der Phosphane auch eine Eigenschaft zur Bindungsbildung beschreiben soll, in keiner Weise mit den ^{61}Ni - δ Werten in Zusammenhang gebracht werden kann. Völlig unverständlich sind die Verhältnisse beim Vergleich des $\text{P}(\text{Cy})_3$ mit dem $\text{P}(\text{t-Bu})_3$. Mit 0,3 und 0,0 cm^{-1} besitzen sie zwar praktisch den gleichen χ -Wert, gleichzeitig ergibt sich für die beiden Phosphane aber die relativ große Differenz der ^{61}Ni -chemischen Verschiebung von 81,5 ppm.

Eine Korrelation der Aktivitäten mit den Daten der ^{61}Ni -NMR ist nicht möglich. Die Nickel-Phosphor Kopplungen unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Für so unterschiedliche Phosphane wie $\text{P}(\text{Me})_3$, $\text{P}(\text{m-Tolyl})_3$ und $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ergibt sich im Meßfehlerbereich die gleiche Kopplungskonstante von 230 Hz. Die Differenzen der chemischen Verschiebungen sind gemessen am Gesamtverschiebungsbereich der ^{61}Ni -NMR von mehreren tausend ppm⁵⁰⁾ ebenfalls relativ klein, und lassen sich nicht in einen auch nur trendhaften Zusammenhang mit der Aktivität der phosphanmodifizierten Katalysatoren bringen.

Es muß allerdings beachtet werden, daß im Gegensatz zu den $\text{Ni}(0)$ -Tricarbonyl-Phosphan Verbindungen das Nickel in den Katalysatorkomplexen als $\text{Ni}(\text{II})$ vorliegt. Die elektronischen Verhältnisse an den Zentralatomen und damit auch die mittleren Anregungsenergien in beiden Systemen können aus diesem Grund nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. Daher war die Chance, eine Korrelation zwischen den katalytischen Aktivitäten von $\text{Ni}(\text{II})$ -Komplexen und den

chemischen Verschiebung von Ni(0)-Verbindungen zu finden, relativ klein.

2.6.6 Die ^{31}P -NMR chemische Verschiebung

Die ^{31}P -NMR chemische Verschiebung hat gegenüber allen bisher diskutierten Parametern den entscheidenden Vorteil, daß sie zum einen, wie die ^{13}C -Verschiebungen, direkt an den Vorläuferkomplexen der Katalysatoren gemessen werden kann, und zum anderen, daß der Molekülteil auf den sich der Meßwert bezieht, fester Bestandteil des aktiven Katalysators ist. In Tab.8 sind die chemischen Verschiebungen sowohl der freien als auch der komplexierten Phosphane den Aktivitäten der jeweiligen Katalysatoren gegenübergestellt.

**Tab.8 : Die chem. Verschiebung der freien und komplexierten Phosphane
sowie die Aktivität der phosphanmodifizierten Katalysatoren**

Phosphan	$^{31}\text{P}-\delta_{(\text{frei})}$	$^{31}\text{P}-\delta_{(\text{komplex.})}$	Aktivität
$\text{P}(\text{Me})_3$	-62.4	-14.5	9
$\text{P}(\text{Et})_3$	-19.4	13.1	24
$\text{P}(\text{n-Pr})_3$	-33.0	8.2	12
$\text{P}(\text{n-Bu})_3$	-32.4	9.3	35
$\text{P}(\text{Et})_2\text{Ph}$	-16.4	17.3	25
$\text{P}(\text{Ph})_2\text{Et}$	-11.9	21.1	75
$\text{P}(\text{Ph})_3$	-5.5	22.4	128
$\text{P}(\text{p-Tolyl})_3$	-8.0	20.4	112
$\text{P}(\text{m-Tolyl})_3$	-5.3	21.9	132
$\text{P}(\text{Benz})_3$	-12.7	16.1	92
$\text{P}(\text{Cy})_3$	10.0	30.4	220
$\text{P}(\text{i-Pr})_3$	20.2	42.4	283
$\text{P}(\text{i-Pr})_2\text{t-Bu}$	32.9	51.7	319
$\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{i-Pr}$	46.6	60.8	100
$\text{P}(\text{t-Bu})_3$	62.2	70.6	3

Trägt man nun die Aktivität in Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der komplexierten Phosphane auf, ergibt sich die in Abb.20 gezeigte Graphik.

Überraschenderweise ist die katalytische Aktivität in weitem Bereich eine nahezu lineare Funktion der chemischen Verschiebung. Wie gewohnt, bilden die drei extremen Vertreter der Variationsreihe, $\text{P}(\text{Me})_3$, $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ und $\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{i-Pr}$ eine Ausnahme. Ihr untypisches katalytisches Verhalten konnte ja schon in anderem Zusammenhang in Kap.2.5 auf die drei unterschiedlichen Phänomene Dispro-

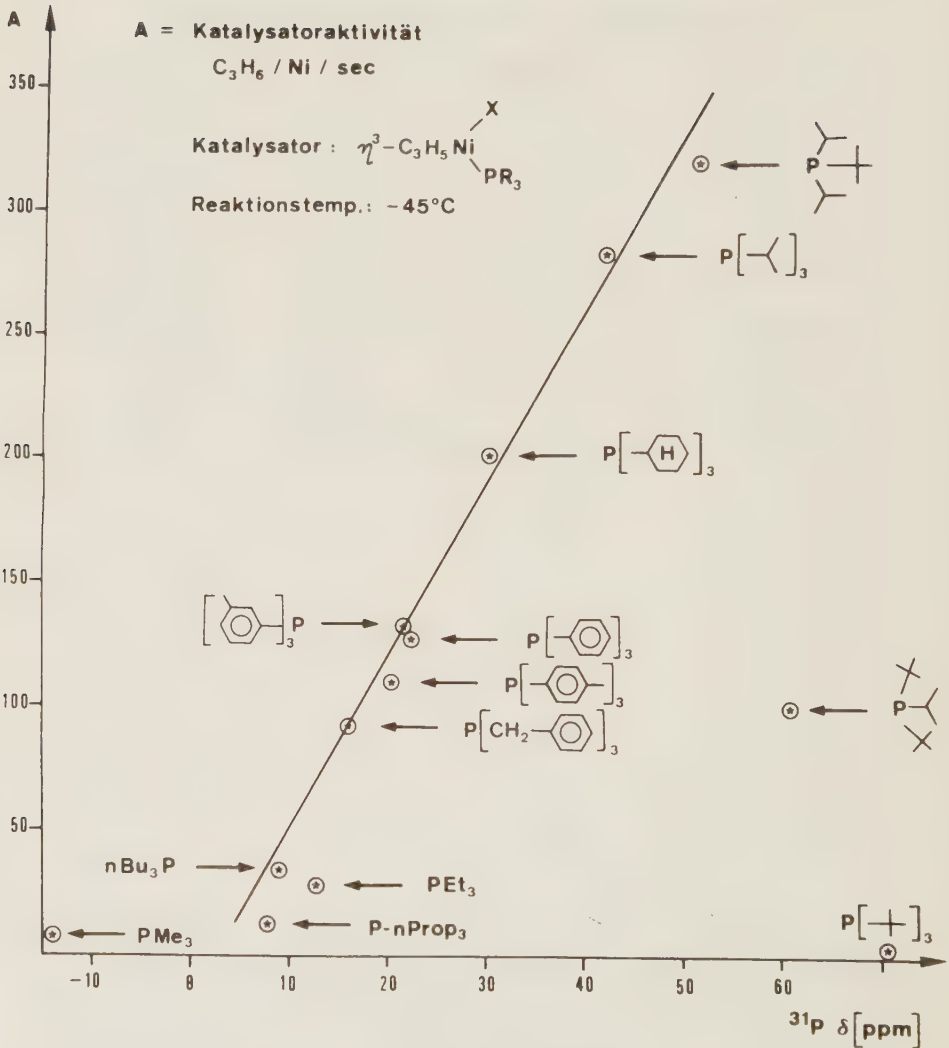


Abb.20 : Katalysatoraktivität als Funktion der ^{31}P -NMR chemischen Verschiebungen der komplexierten Phosphane

portionierung, Dissoziation und Änderung des Reaktionsmechanismus zurückgeführt werden.

Zwar läßt sich erklären, warum einige Vertreter der Variationsreihe sich nicht dem allgemeinen Trend fügen, schwieriger ist es aber, den Zusammenhang zwischen Aktivität und chemischer Verschiebung der komplexierten Phosphane zu begründen. Allgemein sind die Ursachen der chemischen Verschiebung in der ^{31}P -NMR wenig gut verstanden⁵¹⁾. Es existiert kein präzises Modell, das den δ -Wert in einen physikalisch eindeutigen Zusammenhang mit den strukturellen Merkmalen der Phosphane bringt. Aus den vorhergehenden Korrelationsversuchen ist aber deutlich geworden, daß wohl weniger induktive oder mesomere Effekte, sondern überwiegend sterische Einflüsse für die steuernden Eigenschaften der Phosphane verantwortlich sind. Es liegt daher nahe, sich der chemischen Verschiebung unter diesem Aspekt her zu nähern. In Abb.21 sind daher die δ -Werte der komplexierten Phosphane als Funktion des Tolman'schen Kegelwinkels θ aufgetragen.

Man erkennt sofort, daß es durchaus legitim ist, die chemische Verschiebung unter rein sterischen Gesichtspunkten zu betrachten, da sie sich als annähernd lineare Funktion des Kegelöffnungswinkels erweist. Das Tricyclohexylphosphan fügt sich als einziger Vertreter der Variationsreihe nicht in diesen Zusammenhang ein. Immirzi und Musco finden für das $\text{P}(\text{Cy})_3$ in ihrem Ansatz³⁴⁾ (siehe auch Kap.2.6.1) auf der Basis von Röntgenstrukturanalysen wesentlich kleinere Kegelwinkel von 140 bis 149°. Erklärt wird dieses Phänomen durch die Fähigkeit der Cyclohexylgruppen, sich ineinanderzufalten. Mit diesem korrigierten Kegelwinkel würde sich auch das $\text{P}(\text{Cy})_3$ in die Korrelationskurve in Abb.21 einfügen. (in Abb.21 mit '+' gekennzeichnet)

1985 wurde in unserem Institut von Bartik und Himmler⁵²⁾ ein Vorschlag zur genauen und gleichzeitig bequemen Bestimmung von Kegelwinkeln tertiärer Phosphane gemacht. Danach ließen sich auch hier die ^{31}P -NMR chemischen Verschie-

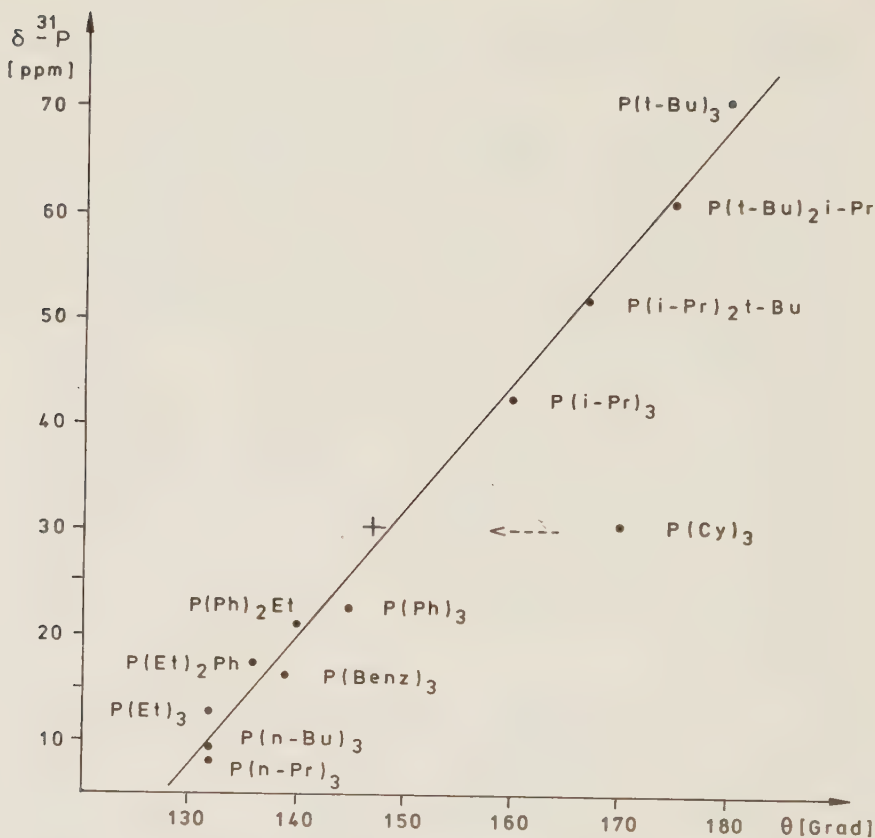


Abb.21 : Auftragung der ^{31}P - δ Werte der komplexierten Phosphane gegen den Kegelwinkel θ ('+'=korrigierter Kegelwinkel (siehe Text))

lungen der komplexierten Phosphane im System $(\text{PR}_3)_2\text{PdCl}_2$ ausgezeichnet mit den von Immirzi und Musco bestimmten Kegelwinkel θ korrelieren. Auf der Basis dieser Korrelationskurve ließ sich dann empirisch eine Gleichung entwickeln, die den Kegelöffnungswinkel als Funktion der chemischen Verschiebung wiedergibt. Die so erhaltenen Werte unterscheiden sich z.T. beträchtlich vom Tolman'schen Kegelwinkel. Strenggenommen gelten sie aber mit ihrer Genauigkeit nur für die Palladiumkomplexe, an denen sie gemessen wurden. Außerdem muß berück-

sichtigt werden, daß die ^{31}P -NMR Werte von gelösten Verbindungen erhalten wurden, während sich die zur Eichung benutzten Kristallstrukturdaten naturgemäß nur an Festkörpern bestimmen lassen, in denen die meisten Rotationsfreiheitsgrade im besonderen der Ni-P Bindung unterdrückt werden.

Die Bewertung der einzelnen Methoden zur Bestimmung der Kegelwinkel soll hier aber nicht vertieft diskutiert werden, zumal, wie sich im folgenden noch zeigen wird, die für die Belange der katalytischen Propendimerisation wichtigen sterischen Charakteristika der Phosphane auch auf andere Weise beschrieben werden können.

Eine wesentlich weitergehende Erkenntnis über die Beziehung zwischen Struktur und chemischer Verschiebung in der ^{31}P -NMR läßt sich auf der Basis eines von R.Mynott⁵³⁾ entwickelten Inkrementensystems für tertiäre Phosphane gewinnen. Nach diesem Verfahren werden die Kohlenstoffatome der Phosphansubstituenten je nach Abstand vom Phosphor in Gruppen von α , β und γ Atomen eingeteilt. Für jede Gruppe wurde empirisch ein Inkrement abgeleitet, das jeweils mit der Anzahl der C-Atome in dieser Gruppe multipliziert wird. Die chemische Verschiebung ergibt sich dann durch Addition aller drei Inkrementsummen. In Abb.22 ist die chemische Verschiebung komplexierter Phosphane als Funktion der Anzahl ihrer β -C-Atome dargestellt. Überraschenderweise wird die Größe der chemischen Verschiebung unter Vernachlässigung der γ -C-Atome fast ausschließlich, da alle Phosphane drei α -Kohlenstoffe besitzen, durch die β -C-Atome bestimmt. Selbst die Einbeziehung der aromatisch substituierten Phosphane ist noch akzeptabel, obwohl ein elektronischer Einfluß der Arylgruppen hier gar nicht einfließen kann. Die Abbn.21 und 22 bilden die Grundlage für folgende Schlußfolgerungen :

Die ^{31}P -NMR chemische Verschiebung komplexierter tertiärer Phosphane ist hauptsächlich abhängig von der Anzahl ihrer β -C-Atome

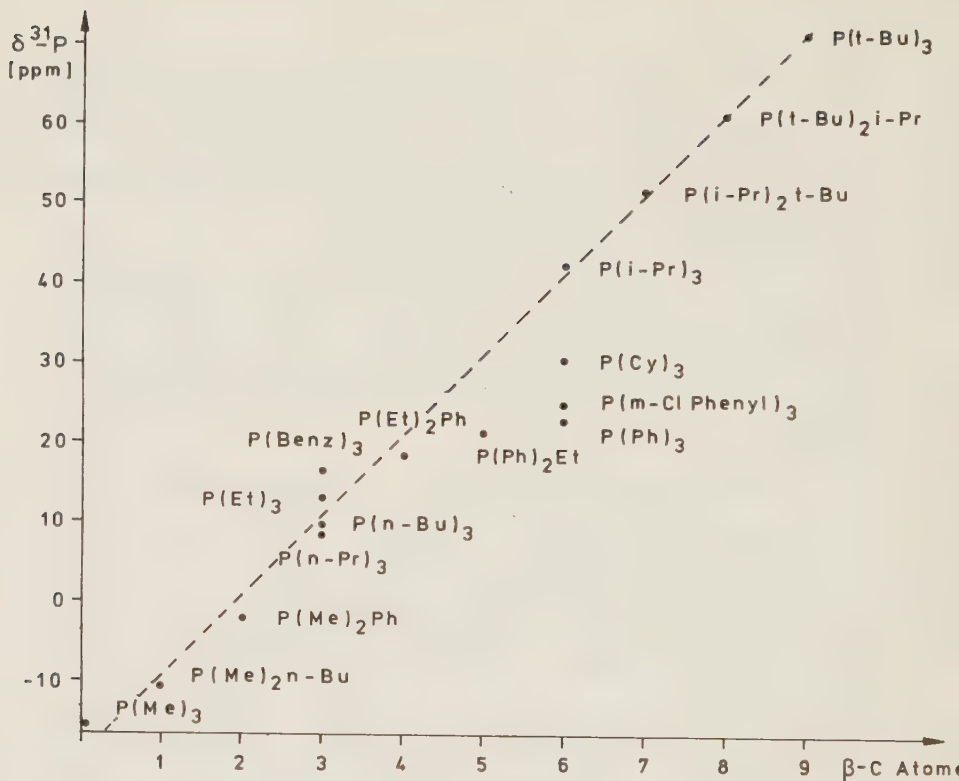


Abb.22 : Abhängigkeit der ^{31}P -NMR chemischen Verschiebung komplexierter Phosphane von der Anzahl ihrer β -C-Atome⁵³⁾

Die Aktivität der verwendeten Katalysatoren korreliert mit den ^{31}P -NMR Daten ihrer komplexierten Phosphane.

Die katalytische Aktivität des Systems $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3/\text{EtAlCl}_2$ wird im wesentlichen durch die Anzahl der β -Kohlenstoffatome in den Phosphanliganden bestimmt.

Die steuernden Eigenschaften der Liganden sind, wie vorangehende Korrelationsversuche schon vermuten ließen, hauptsächlich auf sterische Faktoren zurück-

zuföhren. Weiterhin ist wohl nur, die das Nickel-Zentralatom unmittelbar abschirmende Phosphanstruktur bis zu den β -C-Atomen der Alkyl- oder Aryl-substituenten von entscheidender Bedeutung für die Aktivität bzw. Regioselektivität der Katalysatoren.

2.7 Zeitlicher Verlauf der katalytischen Propendimerisation

Bei den beschriebenen Versuchen zur Aktivitätsbestimmung fiel auf, daß die auf eine Sekunde umgerechneten Katalyseumsätze von der Reaktionszeit abhängig sind. Aus diesem Grund wurde für die Standardvorschrift zur Aktivitätsbestimmung auch eine festgelegte Standardreaktionszeit von 30 min gewählt.

Hier interessierte nun die Art und im Besonderen die Ursache der Zeitabhängigkeit. Für die hierzu durchgeführten Versuche wurde aus praktischen Gründen (quantitativ analysierbare Produktmengen auch nach kurzen Reaktionszeiten) der aktivste, mit $P(i\text{-}Pr)_2t\text{-}Bu$ modifizierte Katalysator ausgewählt.

Leider existiert für das vorliegende System kein leicht zugänglicher, ansonsten oft in kinetischen Experimenten erfolgreich verwendeter Parameter⁵⁴⁾, wie die Leitfähigkeit oder der Brechungsindex, der als quantitative Sonde für den Umsatz anwendbar wäre. Auch die kontinuierliche Abnahme von Proben aus der laufenden Katalyse ist aufgrund der mikromolaren Konzentration und der Oxidationsempfindlichkeit des Katalysators problematisch, da jedesmal das Reaktionsgefäß geöffnet werden muß (Lufteinbruch). Eine andere Möglichkeit wäre, die Proben durch ein Septum zu entnehmen. Allerdings entsteht dann die Schwierigkeit, den Katalysator im Augenblick der Entnahme zu zerstören, ohne daß Spuren des verwendeten Katalysatorgiftes NH_3 oder CH_3OH in den Katalyseansatz gelangen. Auch diese, experimentell recht aufwendige Methode ist daher mit einer systematischen, quantitativ nicht überschaubaren Unwägbarkeit behaftet. Daher wurden alle, im Zusammenhang mit dem zeitlichen Verlauf der Propendimerisation stehende Katalysen nach der standardisierten Vorschrift (Kap.7.6.5) durchgeführt und jeweils nach der gewünschten Reaktionszeit abgebrochen. Dieses Verfahren ist, da jeder Meßpunkt einem anderen Katalyseansatz entnommen werden muß, für die Bestimmung kinetischer Reaktionsparameter zu ungenau, es reicht aber aus, um den Trend der Zeit-Umsatz-Funktion zu beschreiben.

Die Ergebnisse der zwischen 2,5 und 120 min dauernden Katalysen sind in Tab.9 zusammengefaßt.

Tab.9 : Abhängigkeit der Aktivität von der Reaktionszeit

verwendeter Katalysator : $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{i-Pr})_2\text{t-Bu/EtAlCl}_2$

t [min]	A	A _K	To
2,5	1170	1170	175100
5	780	486	234000
15	427	252	385000
30	319	210	574200
60	223	126	801000
120	172	122	1240000

t =Reaktionszeit A =Aktivität A_K =korrigierte Aktivität (siehe Gl.15)

To = turn over number (Aktivität x Reaktionszeit in Sekunden)

Die Produktsteuerung des Katalysators hat sich von der Reaktionszeit als unabhängig erwiesen. In Abb.23 ist die Aktivität als Funktion der Reaktionszeit dargestellt.

Die Aktivität fällt innerhalb der ersten 15 min stark ab, um dann in einer flachen Kurve auszulaufen. Der Katalysator wird dabei nicht vollkommen deaktiviert, sondern besitzt auch nach 2 h noch eine Aktivität von 172.

Interessant ist es, die hier erhaltenen Umsätze auf molare Katalysatorkonzentrationen hochzurechnen. Legt man man für die 120 min dauernde Katalyse die gemessene Aktivität von 172 zugrunde, so könnten mit einem Mol Katalysator (58,7 g Ni) im gleichen Zeitraum 52,2 t Propen dimerisiert werden. Extrapoliert

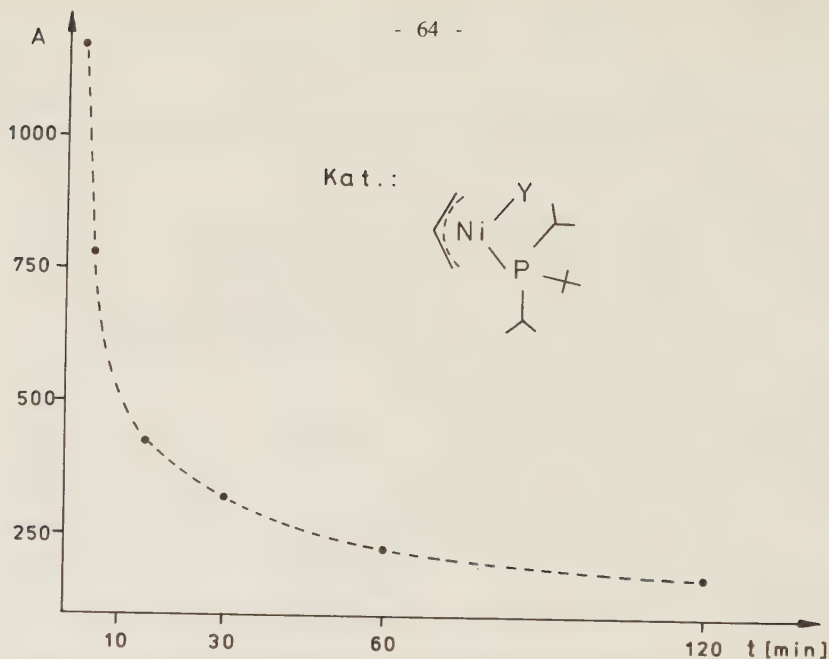


Abb.23 : Die Aktivität des $P(i-Pr)_2t-Bu$ modifizierten Katalysators als Funktion der Reaktionszeit

man in analoger Weise den nur 2,5 min dauernden Versuch mit der Aktivität von 1170, so erhält man ein noch eindrucksvolleres Ergebnis : Mit einem Mol Katalysator könnten innerhalb von 150 sek 7,4 t Propendimere erhalten werden. Freilich dürfte hier die Abführung der Reaktionswärme ein Problem darstellen. Da die Reaktionsenthalpie der Dimerisation je nach entstehendem Produkt zwischen 96 und 100 kJ/Mol Dimeres¹²⁾ beträgt, würden während der 150 sek dauernden Katalyse ca. 9×10^6 kJ frei. Das entspricht einer Leistung von 60 MW!

Die in Abb.23 gezeigte Graphik kann nur trendhaft die Abhängigkeit der Aktivität von der Reaktionszeit wiedergeben, da in die Berechnung der einzelnen Aktivitäten auch die hohen Anfangswerte mit einbezogen sind. Ein genauerer zeitlicher Verlauf der Aktivität ergibt sich unter Verwendung der in Tab.9 aufgelisteten korrigierten Aktivitäten A_K . Diese Größe ergibt sich nach Gl.15 :

$$A_K = \frac{T_{O_x} - T_{O_{(x-1)}}}{\Delta t} \quad (Gl. 15)$$

Δt = Differenz der Reaktionszeiten zweier in Tab.9 aufeinanderfolgender Katalysen

T_{O_x} = torn over number, entspricht der Anzahl aller während des Versuches x mit der Reaktionszeit 1 umgesetzten Propenmoleküle pro Katalysatormolekül

Die korrigierte Aktivität gibt nun den Mittelwert des im Zeitraum Δt erfolgten Umsatzes an, ohne dabei die vor diesem Zeitpunkt produzierten Propendimeren zu berücksichtigen. In Abb.24 ist die korrigierte Aktivität gegen die Reaktionszeit in einem Stufendiagramm dargestellt.

Es wird deutlich, daß die Aktivität des Katalysators noch drastischer abfällt, als das die Darstellung in Abb.23 schon vermuten ließ. Innerhalb von 15 min sinkt die Aktivität um knapp 80% auf 252. Der weitere Abfall ist dann wesentlich flacher. Im Zeitraum von 30 bis 120 min ändert sich die Aktivität nur noch unwesentlich. Dieser Umstand läßt vermuten, daß die katalytisch aktive Spezies nicht aufgrund irgendwelcher Verunreinigungen im System zerstört wird, zumal die Ergebnisse erstens gut reproduzierbar sind, und zweitens die Aktivität in den ersten 30 min um 1050 Punkte fällt, um danach nahezu konstant zu bleiben.

Wahrscheinlich kommt es hier zu einer Produktinhibierung. Der Katalysator reagiert dann mit den bereits gebildeten Dimeren zu einer nicht aktiven Spezies, aus der dann der aktive Komplex erst wieder gebildet werden muß. Ist eine gewisse Dimerenkonzentration erreicht, bildet sich zwischen der aktiven und inaktiven Spezies ein Gleichgewicht aus, und die Aktivität bleibt konstant relativ niedrig. Nach einer gewissen Reaktionszeit befindet sich ein gewisser Anteil des Katalysators also in einer unaktiven Depotform. Ein Beispiel für eine solche Pro-

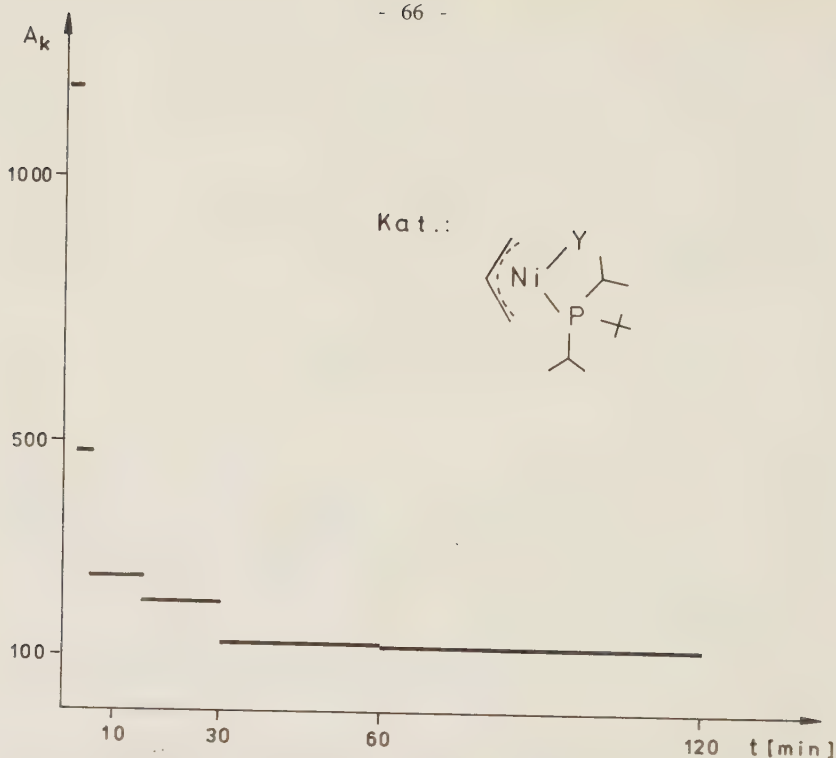
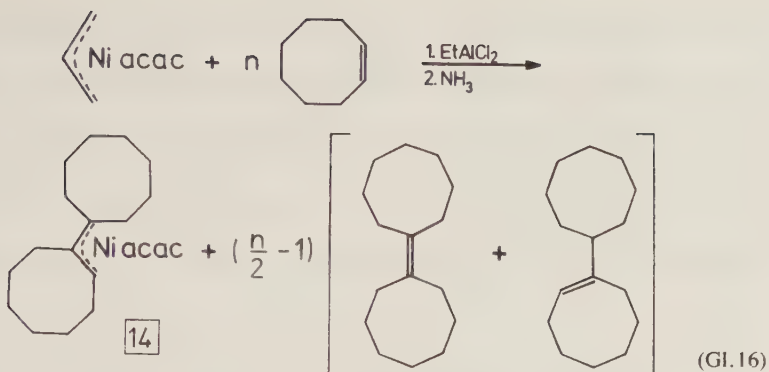
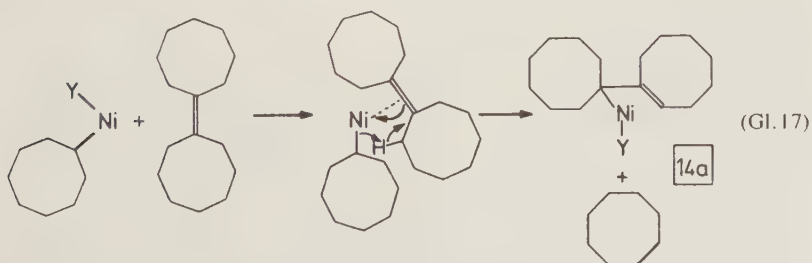


Abb.24 : Auftragung der korrigierten Aktivität (siehe Gl.15) als Funktion der Reaktionszeit

duktinhibierung wurde von B.Bogdanovic⁵⁵⁾ für die Dimerisation von Cycloocten gefunden. Als Katalysator wurde das $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni(acac)/5Et}_3\text{Al}_3\text{Cl}_3$ verwendet. Nachdem 30 bis 50 Mole Cycloocten pro Mol Katalysator umgesetzt waren, erstarb die Aktivität des Katalysators. Gleichzeitig mit der zunehmenden Inaktivierung nahm die Konzentration eines neuen π -Allyl-Nickel-Komplexes [14] zu (Gl.16).



Versetzt man [14] mit $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ so konnte mit dieser Reaktionsmischung zwar Ethen oder Propen dimerisiert werden, nicht aber Cycloocten. Die Katalyse gemäß Gl. 16 funktioniert also nur solange, bis die gesamte aktive Spezies in die Form [14] überführt ist. Das Substrat Cycloocten kann den Allylrest zur Rückbildung des aktiven Katalysators aus [14] gemäß Gl. 22 (Kap. 3) nicht mehr verdrängen. Aktivere Olefine wie Ethen sind dazu aber noch in der Lage, sodaß eine Katalyse noch möglich ist. Die Bildung von [14] geschieht bei der von Bogdanovic beschriebenen Katalyse unter Übertragung eines Protons auf ein Substratolefin (Gl. 17). Tatsächlich wurden in den Ansätzen zur Dimerisation von Cycloocten neben den Dimeren Olefinen auch ein geringer Anteil an Cyclooctan gefunden.

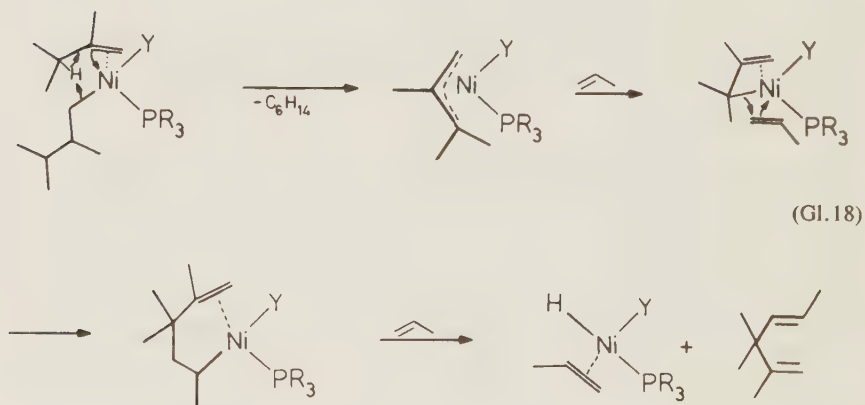


[14a] ist nur eine der beiden möglichen mesomeren Grenzformen der Allylstruktur.

Bei der Propendimerisation könnte ein ähnlicher Fall von Produktinhibierung vor-

liegen. Auch hier findet man unter den Propendimeren einen kleinen Anteil an 2,3-Dimethylbutan, der jedoch die molare Katalysatorkonzentration um den Faktor 10 bis 200 übersteigt. Das bedeutet, daß ein nach Gl.18 gebildetes π -Allyl-System wieder in die katalytisch aktive Form überführt werden kann, da ansonsten pro Mol eingesetztem Nickel auch nur ein Mol Alkan gebildet werden kann. Dieser Befund deckt sich mit der Tatsache, daß die Aktivität des verwendeten Katalysators zwar gemäß Gl.18 vermindert werden kann, es aber nicht wie bei der von Bogdanovic beschriebenen Reaktion zur völligen Desaktivierung kommt.

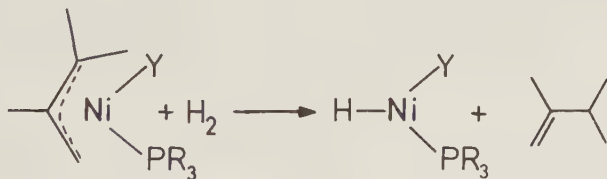
Der Unterschied zur von Bogdanovic nachgewiesenen Produktinhibierung besteht darin, daß bei der Propendimerisation nur ein Alkan nachgewiesen werden konnte, das durch eine Protonenübertragung auf ein bereits gebildetes Dimeres entstanden ist. Die Bildung von Propan durch eine Protonenübertragung auf das Substrat konnte nicht nachgewiesen werden.



Einen zusätzlichen Hinweis auf die Produktinhibierung erhielt Bogdanovic⁵⁶⁾ bei Versuchen mit dem auch in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorsystem $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3/\text{EtAlCl}_2$. Dabei wurde solange Propen in eine Lösung des Katalysators in Chlorbenzol eingeleitet, bis die Aktivität erstarb und das System

kein Propen mehr aufnahm^{**}. In diese Lösung wurde anschließend für einige Zeit ein kontinuierlicher Wasserstoffstrom eingeleitet. Nach Abbruch des Experiments zeigte die gaschromatographische Analyse der Reaktionsmischung, daß ausschließlich die thermodynamisch stabilsten, durch Isomerisierung entstandenen Dimeren vorlagen. Der Versuch wurde wiederholt, ohne jedoch H₂ einzuleiten. Jetzt fand man nur eine für den Katalysator typische Isomerenverteilung ohne einen unnorm hohen Anteil an isomerisierten Produkten.

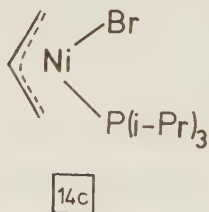
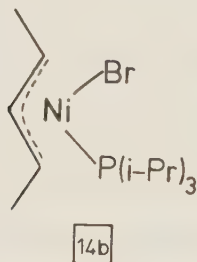
Durch die Reaktion mit H₂ kann der durch die gebildeten Produkte inhibierte Katalysator also wieder in die aktive Spezies überführt werden. Man kann davon ausgehen, daß, ähnlich wie bei der Dimerisation von Cycloocten (Gl.17) die Desaktivierung durch Reaktion der aktiven Spezies mit einem Produktolefin unter Ausbildung einer π -Allylstruktur stattfindet. Durch Reaktion mit Wasserstoff wird dann der Katalysator, wie in Gl.19 vorgeschlagen, unter Abspaltung des Olefins wieder aktiviert.



(Gl.19)

^{**} Ein Nebeneffekt muß hier beachtet werden. Die Reaktivität des Katalysators hängt auch von der Dielektrizitätskonstanten der Lösung ab. Unterhalb eines bestimmten Wertes kann keine Katalyse mehr stattfinden. So läßt sich das zur Katalyse verwendete Chlorbenzol zwar durch Methylenchlorid nicht aber durch Toluol ersetzen. Bei dem von Bogdanovic durchgeführten Versuch verringert sich die Aktivität nebenbei auch durch die abnehmende Polarität der Lösung, während die Dielektrizitätskonstante für die nach der Standardvorschrift durchgeführten Katalysen konstant bleibt.

Eine verwandte Reaktion ist literaturbekannt. So fanden Frolov et al.^{57,58)}, daß $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}$ mit Wasserstoff unter quantitativer Abspaltung von trans-Buten-2 reagiert.

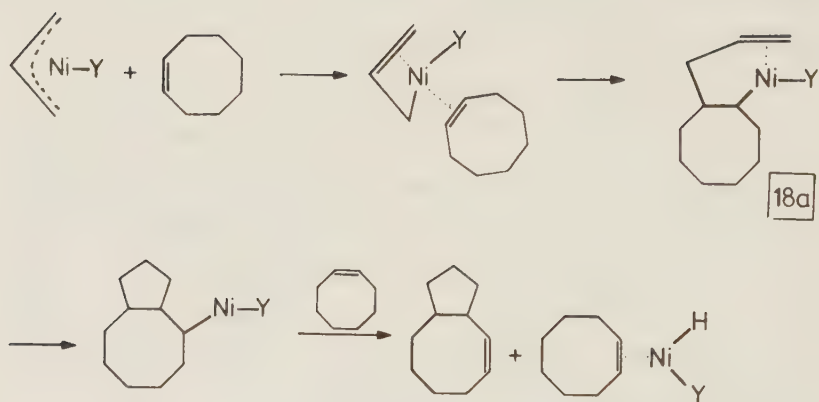


Um den Katalysator merklich zu desaktivieren muß sich aber, wie es bei der Cyclooctendimerisation (Gl.17) der Fall ist, eine möglichst hoch verzweigte π -Allylstruktur ausbilden. Eine Einführung von je einer Methylgruppe an den C-Atomen Nr.1 und 3 der Allylgruppe reicht zur Inhibierung nicht aus, da zwischen den Aktivitäten der Verbindungen 14b und 14c (Tab.13, Kap.7.6.6) im Rahmen der Meßgenauigkeit kein signifikanter Unterschied besteht.

3. Die Ablösung der Allylgruppe

Zu Beginn des in Schema 1 (siehe Kap.2.5) dargestellten Reaktionszyklus einer Ni(II)-katalysierten Olefindimerisation steht die Ablösung der η^3 -gebundenen Allylgruppe vom Nickel-Zentralatom, um so die katalytisch aktive Spezies auszubilden. An dieser Stelle soll aufbauend auf Untersuchungen von B.Bogdanović⁵⁹⁾ geklärt werden, wie diese Startreaktion mechanistisch vollzogen wird. Dieser Aspekt ist vor allem auch deshalb wichtig, weil, wie in Kap.2.1 bereits erwähnt, vor der Formulierung des heute gültigen Mechanismus eine Allyl-Nickelspezies als katalytisch aktives System vorgeschlagen wurde²⁰⁾.

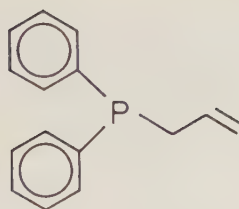
Um das Schicksal der Allylgruppe während der Katalyse aufzuklären, wurde von Bogdanović et al.⁵⁵⁾ eine Cyclooctendimerisation bei -40°C durchgeführt. Als Katalysatorsystem diente $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr/Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Versetzte man kurz nach der Aktivierung des Katalysators durch die aluminiumorganische Komponente den Ansatz mit wässriger Ammoniaklösung, fiel metallisches Nickel aus. Gleichzeitig konnte man die ursprünglich an das Nickel gebundene Allylgruppe in 85%iger Ausbeute in Form von Bicyclo[6.3.0]undecen-2 bzw. -3 isolieren. Octendimere wurden aufgrund der eingeschränkten Reaktivität des Olefins bei -40°C nur in Spuren gefunden. Führt man die gleiche Reaktion in Abwesenheit von Cycloocten aus, wurde die für π -Allylnickelhalogenid/Aluminiumhalogenid-Komplexe typische Disproportionierung⁶⁰⁾ zu $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ und $\text{Ni}(\text{Hal})_2$ beobachtet. Diese Ergebnisse wurden dahingehend gedeutet, daß die katalytisch aktive Spezies in einem einleitenden Reaktionsschritt durch Ablösung der Allylgruppe bei gleichzeitiger Übertragung auf ein Substratolefin gebildet wird. Dieses Experiment gab aufgrund der Wasserstoffbilanz - die Entwicklung von elementarem Wasserstoff wurde nicht beobachtet - zusätzlich einen starken Hinweis auf die Bildung einer katalytisch aktiven Nickel-Hydrid-Spezies (Schema 3)⁶¹⁾.



Schema 3 : Startreaktion einer Ni(II) katalysierten Cyclooctendimerisation nach B.Bogdanovic⁶¹⁾

Eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Ablösung der Allylgruppe während der katalytischen Dimerisation von Ethen oder Propen nachzuweisen. Es sollte versucht werden, den Katalysator mit einem alkenylsubstituierten Phosphan so zu modifizieren, daß dessen olefinische Gruppe in einem initiiierenden Schritt in analoger Weise zu Schema 3 intramolekular mit der Allylgruppe reagiert. Als für dieses Experiment geeignete Verbindung hat sich das But-3-enyldiphenylphosphan **[15]** herausgestellt. Die C-C Doppelbindung in Position 3 hat sich für ähnliche Versuche^{62,63)} (siehe auch Kap.4), wie man aber auch anhand von Molekülmodellen zeigen kann, als die günstigste erwiesen.

Nach Beendigung der Katalyse erhält man so ein Diphenylphosphan mit einem C₇-Alkylrest, das massenspektroskopisch leicht von den eventuellen Aufbauprodukten der Butenylgruppe mit dem Substratolefin Ethen zu unterscheiden ist, da diese C-Ketten mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzen müssen.

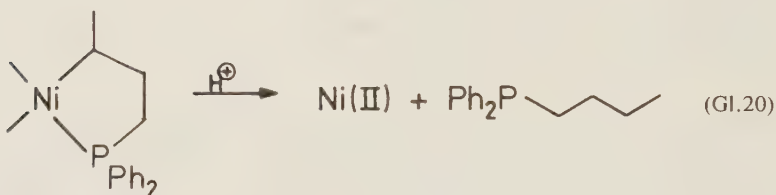


15

1 mmol $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$ wurde in 30 ml Chlorbenzol gelöst und bei -30°C mit einem Äquivalent But-3-enyldiphenylphosphan und drei Äquivalenten EtAlCl_2 versetzt. Anschließend leitete man einen kräftigen Ethenstrom ein und brach die Katalyse nach 10 min mit Ammoniak ab. Nachdem man von den Aluminiumrückständen abfiltriert hatte, wurde die Lösung mit halbkonzentrierter Schwefelsäure hydrolysiert. Das ^{31}P -NMR Spektrum der Ni- und Cl-freien, getrockneten, organischen Phase zeigt bei RT eine Resonanz bei -16.8 ppm (zum Vergleich : $\text{P(Ph)}_2\text{C}_4\text{H}_9$, $(\text{Ph})_2\text{P(CH}_2)_6\text{P(Ph)}_2$ oder $\text{P(Ph)}_2\text{C}_4\text{H}_7$ $\delta = -16.8$ ppm), die bei -30°C in 5 Signale unterschiedlicher Intensität im Bereich von -17.5 bis -18.5 ppm aufgespalten wird. Im Gaschromatogramm ließen sich in der Hauptsache vier Phosphorverbindungen detektieren, deren weitere Charakterisierung durch massenspektroskopische Messungen vorgenommen wurden. Danach konnten 61,4% als das $\text{P(Ph)}_2\text{C}_4\text{H}_9$ und 20,5% als das $\text{O=P(Ph)}_2\text{C}_4\text{H}_9$ identifiziert werden. Die Oxidation des Phosphans kann erst während der GC/MS-Kopplung stattgefunden haben, da im ^{31}P -NMR Spektrum das Phosphanoxid aufgrund seiner vom Phosphan stark unterschiedlichen chemischen Verschiebung hätte bemerkt werden müssen. Das eingesetzte $\text{P(Ph)}_2\text{C}_4\text{H}_7$ wurde nicht gefunden.

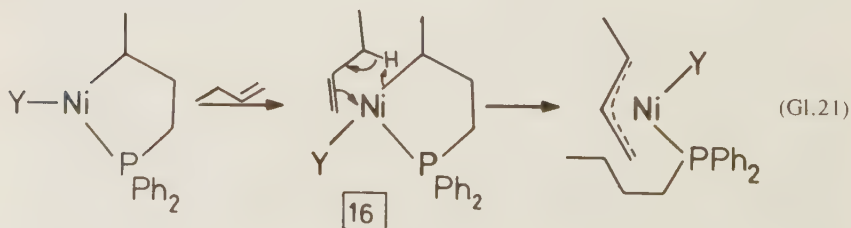
Die Sättigung der Butenylgruppe kann auf zwei verschiedene Arten stattgefunden haben. Möglicherweise liegt nach dem Abbruch der Katalyse durch Abreaktion der Butenylgruppe mit einem intermediär auftretendem Hydrid eine Ni(II)-Spezies mit einem Nickela-Phospha-Fünfring vor (Gl.20). Diese Verbindung ist vergleichbar

mit den in Kap.4 vorgestellten Komplexen [28], [29], [31] und [34], die durch Umsetzungen von Ni(0)-Butenylphosphankomplexen mit protischen Verbindungen über ein intermediäres Ni-Hydrid entstanden sind.



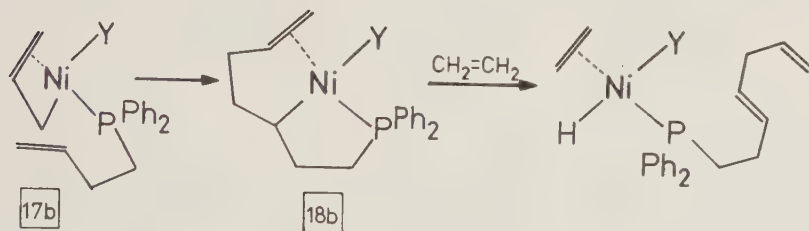
Dabei ist die hydrolytische Spaltung der Ni-C Bindung unter Ausbildung der gesättigten Alkylgruppe, eine für Nickel-Alkyl Verbindungen typische Reaktion^{64,65}.

Für die Sättigung der Butenylgruppe ist aber auch eine Hydrierung während der Katalyse denkbar. Es ist bekannt⁶⁶, daß während der Dimerisation von Cycloocten als Nebenprodukt Cyclooctan entsteht. Ein ähnlicher Fall könnte auch hier vorliegen. Konkurriert der Butenylrest mit dem Substratolefin um die Nickel-Hydrid-Spezies, kommt es im Verlauf der Katalyse trotz des Ethenüberschusses immer wieder zur Ausbildung des Nickelafünfrings [16] (vergleiche auch Kap.4), der, gemäß Gl.21 zum $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Ni}$ -System mit einem butylsubstituierten Phosphan abreagiert, wenn die Nickel-Alkylspezies ein Ethendimeres komplexiert.



Nach Gl.21 müßte die Komplexbildung eines Ethenmoleküls statt des Buten-1 eigentlich zum Aufbau des Alkenylrestes führen. Da entsprechende Produkte jedoch nicht nachgewiesen werden konnten, ist der hydrolytischen Sättigung der Alkenylgruppe wohl doch der Vorzug zu geben.

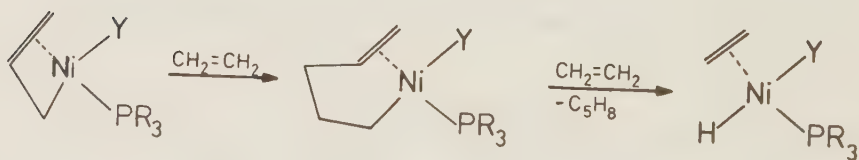
Unabhängig von der Entstehung der Butylgruppe können 81.9% der zurückgewonnenen Phosphorverbindungen unmittelbar auf das eingesetzte But-3-enyl-diphenylphosphan zurückgeführt werden. Knapp 3% wurden aber als das Diphenyl(hepta-3,6-dienyl)phosphan identifiziert. Seine Entstehung kann nur mit einer einleitenden Reaktion der Butenylgruppe mit dem π -gebundenen Allylrest gemäß Gl.22 erklärt werden. Die in [17b] gewählte Formulierung der Allylgruppe stellt nur eine der beiden möglichen mesomeren Grenzformen dar.



(Gl.22)
Die C=C Bindung der Butenylgruppe wird zunächst in die Ni-C Bindung eingeschoben, wobei die Nickel-Alkylform [18b] entsteht. Bis hierhin entspricht die Reaktionsweise der in Schema 3 dargestellten Startreaktion der Ni(II)-katalysierten Cyclooctendimerisation. Der Butenylrest übernimmt dabei in Gl.22 die Aufgabe des Cyclooctens. [18b] reagiert aber nicht wie [18a] (Schema 3) unter erneuter intramolekularer Einschiebung des Olefins in die Ni-C σ -Bindung, weil Ethen aufgrund seiner im Vergleich zum Cycloocten erhöhten Reaktivität auch bei -40°C die gebildete Heptenylgruppe unter β -Wasserstoffeliminierung verdrängen kann. Diese Reaktionsweise entspricht genau dem letzten Schritt des im Schema 1 (Kap.2.1) vorgestellten Reaktionszyklus der Ni(II)-katalysierten Olefindimerisation,

in dem das gebildete Dimere ebenfalls unter β -H-Eliminierung durch ein Substratolefin abgelöst wird.

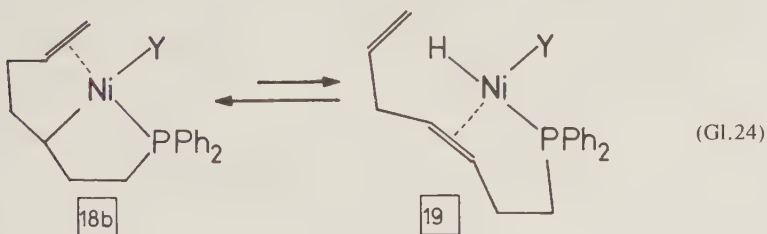
Es konnte also gezeigt werden, daß die aufgrund des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus postulierte intramolekulare Reaktion der Butenylgruppe mit dem η^3 -gebundenen Allylrest, wenn auch nur in untergeordnetem Maße, tatsächlich stattfindet. Diese Reaktion wird wahrscheinlich durch den Angriff des reaktiveren, im Überschuß vorliegenden Ethens auf die Allylgruppe zurückgedrängt. Das dabei entstehende Pentadien-1,4 (Gl.23) wird zum aktiven Pentadien-1,3 isomerisiert und reagiert weiter zu höheren Olefinen.



Um diese Hauptreaktion zu vermeiden, wurde der Versuch in abgewandelter Form wiederholt. Nach der Aktivierung des Katalysators mit EtAlCl_2 bei -30°C wurde kein Ethen eingeleitet, sondern bei der gleichen Temperatur 30 min gerührt. Anschließend ließ man die Lösung auf RT erwärmen und arbeitete wie bei der oben beschriebenen Katalyse hydrolytisch auf. Die aufgearbeiteten, mit Hilfe der GC/MS-Kopplung charakterisierten sechs Phosphorverbindungen besitzen alle eine C_7 -Kette. Vier davon liegen als Phosphanoxide vor, die entweder bei der Hydrolyse oder den Messungen entstanden sind. Zwei Verbindungen besitzen eine Cl-substituierte Alkylkette, die einer Addition von HCl an die Alkenylgruppe entstammt. Der Chlorwasserstoff dürfte bei der Hydrolyse der aluminiumorganischen Komponente des Katalysators mit wässriger Ammoniumchloridlösung entstanden sein.

17,4% der Phosphorverbindungen lassen sich auf das Diphenylheptadienylphosphan zurückführen. Die restlichen 76% besitzen nur eine C=C Bindung, wobei deren Position in der Heptenylkette massenspektroskopisch nicht ermittelt werden konnte. Es lassen sich allein drei Phosphanoxide mit dem Molgewicht 298 nachweisen, deren minimale Unterschiede in der Retentionszeit wohl lediglich auf verschiedene Positionen der olefinischen Bindung in der C₇-Kette zurückzuführen sind.

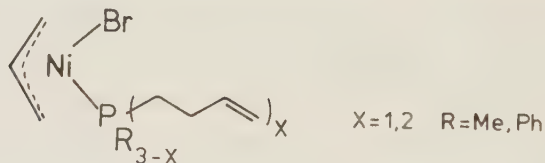
Auf katalytischem Wege kann hier keine Sättigung der C=C Bindungen stattgefunden haben. Da in der Reaktionsmischung kein Ethen oder Buten wie in Gl.21 vorliegt, bleibt die Reaktion auf der Stufe von [18b] stehen. Dieses bildet mit seiner zugehörigen Nickel-Hydridspezies ein Gleichgewicht aus (Gl.24), dessen Schwerpunkt aber auf der Seite von [18b] liegen dürfte, wie die in Kap.4 geschilderten Versuche mit Nickelhydriden und Alkenylphosphanen zeigen.



Bei der hydrolytischen Aufarbeitung entsteht dann in Analogie zu Gl.20 ein Heptenyl- oder bei der Hydrolyse von [19] ein Diphenyl(heptadienyl)phosphan.

Die Aktivierung mit EtAlCl₂ in Abwesenheit eines Substratolefins bewirkt also die vollständige Abreaktion der Allylgruppe mit dem Butenylrest. Damit kann als erwiesen gelten, daß die Reaktion zum Heptadienyldiphenylphosphan unter Katalysebedingungen durch einen Überschuß an Substratolefin in den Hintergrund gedrängt wird.

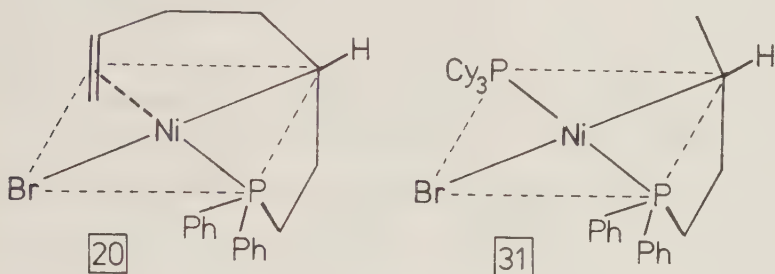
Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß Versuche, eine Verbindung der Art



zu synthetisieren, bislang fehlschlagen. Die üblichen präparativen Methoden zur Darstellung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3$ Komplexen (siehe Kap.7.4) versagen bei der Anwendung von Phosphanen mit But-3-enylresten. Die Reaktionslösungen zeigen, wenn sie bei tiefen Temperaturen hergestellt wurden, einen durchaus im erwarteten Bereich liegenden Wert für die ^{31}P -NMR chemische Verschiebung von -18.9 ppm. Nicht koordiniertes Phosphan konnte nicht nachgewiesen werden. Läßt man, um eine Kristallisation zu erreichen, die Lösungen länger stehen, scheiden sich unabhängig von der Lagertemperatur (-78°C bis RT) braune Öle ab, deren ^{31}P -NMR Spektren mehrere Signale zeigen. ^1H -NMR Spektren lassen keine weitere Aussage über die Struktur der entstandenen Verbindungen zu. Im Zusammenhang mit den, bei Versuchen zur Ablösung der Allylgruppe gesammelten Erfahrungen bot sich an, zu überprüfen, ob auch ohne Aktivierung durch eine aluminiumorganische Komponente die C-C Verknüpfung zwischen der η^3 -gebundenen Allylgruppe und dem Butenylrest des Phosphans stattfindet.

Dazu wurde eine Lösung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$ in Ether tropfenweise bei -30°C mit einem Äquivalent $\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}_4\text{H}_7$ versetzt. Nach beendeter Zugabe ließ man 12 h bei RT rühren, wobei ein nach und nach ausfallendes, rotbraunes Pulver abfiltriert und im HV getrocknet wurde. Die Elementaranalyse des für einige Tage an der Luft stabilen Feststoffs entspricht der eines 1:1-Addukts aus $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$ und $\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}_4\text{H}_7$. Das ^{31}P -NMR Spektrum zeigt ein scharfes Signal bei 13.2 ppm (40%) und eine schlecht aufgelöste Signalgruppe bei 37.5 ppm (60%). Im Massenspektrum liegt der Molekülpeak bei 418, was dem Molekulargewicht des Ad-

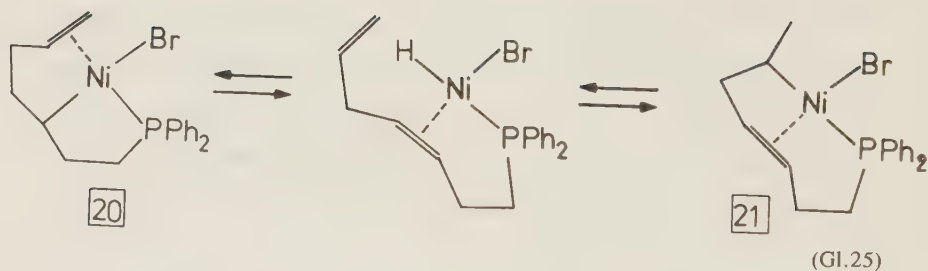
dukts entspricht. Zusätzlich fällt der 100%-Peak bei 281 auf, was genau dem Molekulargewicht eines Fragments entspricht, das aus [20] unter Abspaltung einer Ni-Br Einheit entstanden ist. Man kann also davon ausgehen, daß in dem isolierten Feststoff die Allylgruppe mit dem Butenylrest verknüpft vorliegt, wie es unten am Beispiel von [20] gezeigt ist.



Wenn man für [20] voraussetzt, daß die unmittelbar ans Nickel gebundenen Liganden eine planare Geometrie einnehmen, wie es bei den $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3$ Komplexen allgemein der Fall ist, lassen sich mindestens zwei Konfigurationsisomere formulieren. Je nachdem ob die Kohlenstoffbrücke zwischen Phosphoratom und dem chiralen, ans Nickel gebundenen Kohlenstoff über oder unter der Ebene liegt, sollten die Isomeren eine leicht unterschiedliche ^{31}P -NMR chemische Verschiebung besitzen. Der für den isolierten Feststoff gemessene δ -Wert von 37.5 ppm fällt in den erwarteten Bereich, wenn man die Verbindung [31] (siehe Kap.4) mit $\delta=41.5$ ppm als Vergleich heranzieht. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, daß [20] in analoger Weise zu [18b] in Gl.24 über sein zugeordnetes Nickelhydrid in die isomere Verbindung [21] übergeht (Gl.25).

Diese Umlagerung entspricht genau dem in Gl.10 (Kap.2.1) dargestellten Mechanismus der Ni(II)-katalysierten Olefinisomerisierung, da auch hier die C=C Bindung über ein Nickelhydrid innerhalb der C-Kette verschoben wird.

Die Komplexe [20] und [21] sollten zwar unterschiedliche ^{31}P -NMR chemische



Verschiebungen besitzen, in der Massenspektroskopie sollten beide aber sowohl den Molekülpeak, als auch die charakteristische Masse von 281 zeigen.

Zusätzlich wurden sowohl der Feststoff als auch seine Mutterlauge in analoger Weise zu den oben beschriebenen Umsetzungen sauer hydrolysiert und die abgetrennten Substanzen mit Hilfe der GC/MS Kopplung charakterisiert.

Ungewöhnlich dabei ist die außerordentlich hohe Stabilität von **[20]** gegenüber starken nichtoxidierenden Säuren. So zeigt der Komplex, behandelt man ihn bei Raumtemperatur mit halbkonzentrierter Schwefelsäure, auch nach zwei Tagen noch keine Zersetzungserscheinungen. Erst bei Temperaturen von über 70°C findet innerhalb von zwei Stunden eine Hydrolyse statt.

82,5% der aus dem Feststoff gewonnenen Phosphorverbindungen bestehen aus drei konstitutionsisomeren, sich voneinander durch die Position der C=C Bindung unterscheidenden Diphenylheptenylphosphanoxiden. Die entsprechenden Butenyl- oder Butylverbindungen wurden nicht gefunden. Es ist ausgeschlossen, daß die C-C Verknüpfung bei der hydrolytischen Aufarbeitung stattgefunden hat, da $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3$ Komplexe schon mit Verbindungen, die weit weniger pro- tisch sind als wässrige Schwefelsäure, unter Propenabspaltung reagieren. Die Sättigung einer olefinischen Doppelbindung kann hier in Abwesenheit von Ethen nur auf die hydrolytische Aufarbeitung zurückgeführt werden.

Das nach der hydrolytischen Aufarbeitung der Mutterlauge aufgenommene GC

zeigt neben den auch im Feststoff gefundenen P-Verbindungen auch zwei Phosphanoxide (36%), die sich auf noch nicht umgesetztes But-3-enyldiphenylphosphan zurückführen lassen.

Somit ist erwiesen, daß auch ohne eine Aktivierung durch EtAlCl_2 eine intramolekulare Verknüpfung der Allylgruppe mit dem Butenylrest am Nickelzentralatom stattfindet. Diese Reaktion kann als Modell für die initiiierende Ablösung des η^3 -gebundenen Allylrestes dienen, die im Schema I (Kap.2.1) als Startreaktion für die katalytische Olefindimerisation bezeichnet wird. Die Bedeutung der nachgewiesenen initiiierenden C-C Verknüpfungsreaktion geht sogar noch über den modellhaften Charakter hinaus, da das Diphenylheptadienylphosphan auch aus dem Rückstand einer katalytischen Ethendimerisation isoliert werden konnte. Weiterhin läßt sich zeigen, daß die Reaktion zu [20] tatsächlich am Anfang einer Katalyse steht, da eine Lösung von zuvor isoliertem [20] und EtAlCl_2 in Chlorbenzol einen aktiven Katalysator zur Propendimerisation darstellt.

4. Der Nickel-Hydrid-Mechanismus

4.1 Allgemeines

Die in Gl.6 Kap. 2.1 auftretende Nickel-Hydridspezies [6] konnte bisher nicht als Zwischenprodukt isoliert werden. Unter Katalysebedingungen tritt [6], verursacht durch den hohen Überschuß an Substratolefin, höchstens in minimalen Konzentrationen auf. Um den in Schema 1 (Kap. 2.1) abgebildeten Katalyschemechanismus weiter zu untermauern, sollte eine Verbindung synthetisiert werden, die ein intermediär auftretendes Nickel-Hydrid abfangen kann und in eindeutiger Weise zu definierten, stabilen Komplexen abreagiert. Ein solcher Hydridfänger sollte, um seine Aufgabe erfüllen zu können, am Nickel-Zentralatom ein koordiniertes Olefin besitzen, das mit dem auftretenden Hydrid dann gemäß Gl.6 unter Einschub in die Ni-H Bindung abreagieren kann. Gleichzeitig wäre es für die anschließende Charakterisierung des Reaktionsprodukts günstig, wenn die entstandene Verbindung nicht wie bei der Katalyse eliminiert werden kann, sondern in irgendeiner Form im Nickel-Komplex fixiert bleibt. Die vorstehenden Bedingungen werden von den Phosphanen der Reihe



mit R= Methyl oder Phenyl und X= 1-3

gut erfüllt. Einige Vertreter dieser But-3-enylphosphane sind literaturbekannt und dienen bereits zur Darstellung verschiedener Rhodium-⁶⁷⁾, Molybdän-⁶⁸⁾ und Iridiumkomplexe⁶⁹⁾. Drei Beispiele zeigt Abb.25.

Die Arbeiten beschränken sich jedoch auf die Charakterisierung der Komplexe. Auf den eventuellen Modellcharakter dieser Verbindungen für Homogenkatalysen im allgemeinen wird zwar hingewiesen, experimentell aber in keiner Weise

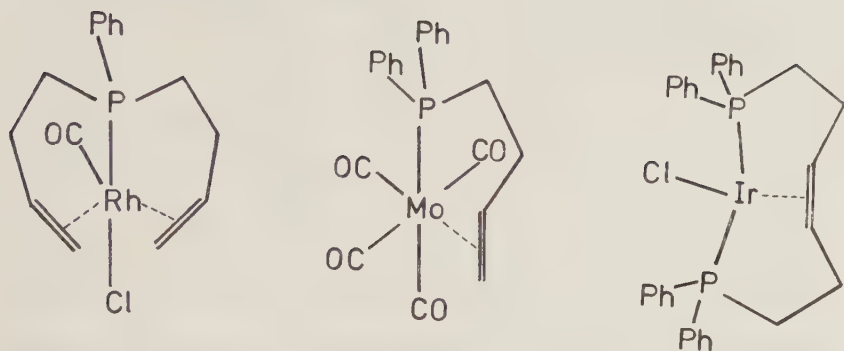
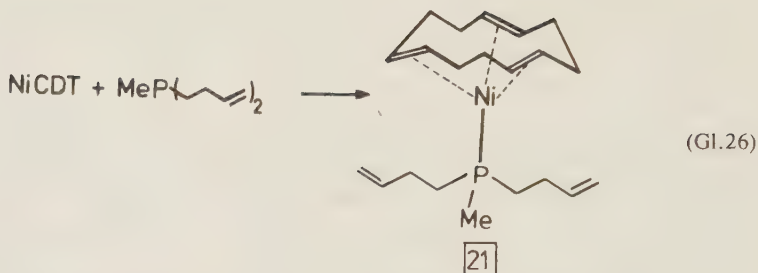


Abb.25 : Drei in der Literatur^{67,68,69)} beschriebene Metallkomplexe mit chelatisierenden But-3-enylphosphanen.

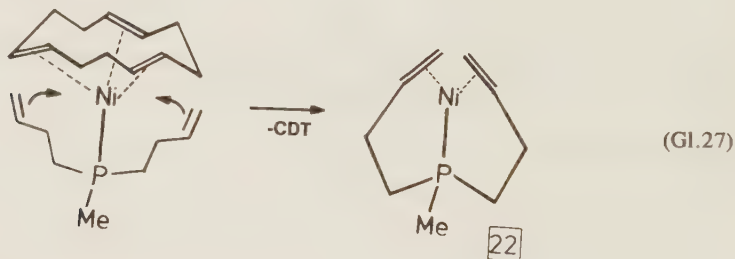
nachgeprüft. Über Nickelverbindungen mit den oben vorgestellten Chelatphosphanen ist nach meiner Information bislang nicht berichtet worden. Im folgenden wird die Synthese einiger But-3-enylphosphan-nickel-Komplexe beschrieben, sowie ihre Eignung als Hydridfänger überprüft.

4.2 Darstellung des Di(η^2 -but-3-enylmethylphosphan)nickel [22]

Die Darstellung von [22] erfolgt in zwei Stufen. Durch Zugabe von unverdünntem Dibut-3-enylmethylphosphan [20] zu einer Lösung von NiCDT in Pentan entsteht bei -30°C das Addukt [21] (Gl.26), bei dem das CDT, wie ^{13}C -NMR Spektren zeigen, noch mit allen drei olefinischen Doppelbindungen an das Nickel koordiniert ist. Analoge Reaktionen von NiCDT mit tertiären Phosphanen sind bekannt und ausführlich beschrieben⁷⁰⁾.



Erwärmt man die gelbe Lösung von [21] auf RT, wird innerhalb von 24 h unter Farbwechsel über rot nach grün das CDT durch Komplexierung der beiden Butenylgruppen verdrängt (Gl.27). Nach weiteren 3-6 h fällt [22] in Form grober, hellgelber Kristalle an.



[22] leitet sich formal von den Bisethen-Phosphan-Nickel-Verbindungen ab, von denen zahlreiche Vertreter synthetisiert und charakterisiert wurden⁷¹⁾.

4.2.1 Charakterisierung von [22]

Eine eindeutige Identifizierung von [22] erwies sich zunächst als schwierig. Die Elementaranalyse entspricht sehr genau dem theoretisch berechneten Wert. Das Massenspektrum der sich bei 120°C zersetzenden Substanz weist aber neben einem 80%-Peak bei 214, dem Molekulargewicht von [22], einen Molekülpeak (10%) bei 370 auf, was formal für eine $\text{Ni}(\text{MeP}(\text{C}_4\text{H}_7)_2)_2$ -Spezies spricht. Weiterhin ist

die Verbindung mit Ausnahme von Toluol und Benzol in allen gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Eine NMR-spektroskopische Identifizierung war nicht zu erreichen, da sowohl die ^{31}P - als auch die ^{13}C -NMR Spektren eine Anzahl von Signalen zeigen, die nicht zugeordnet werden können. Die Resonanzen in den ^1H -Spektren sind breit und schlecht aufgelöst. Zusammen mit dem Ergebnis der Massenspektroskopie deutet dies auf eine dimere Struktur von [22] mit mehreren isomeren Formen hin. Auch die Tatsache, daß [22] im Gegensatz zu Verbindungen mit ähnlichem Molekulargewicht (z.B. NiCDT) bis zur Zersetzungstemperatur im HV nicht sublimierbar ist, spricht gegen einen monomeren Komplex. Zusätzlich lassen sich unter dem Polarisationsmikroskop in den hellgelben säulenförmigen Kristallen von [22] zumindest zwei Modifikationen unterscheiden, was auch die röntgenographische Kristallstrukturanalyse undurchführbar machte. Einen Vorschlag für eine mögliche Struktur des Dimeren [22a] gibt Abb.26 wieder.

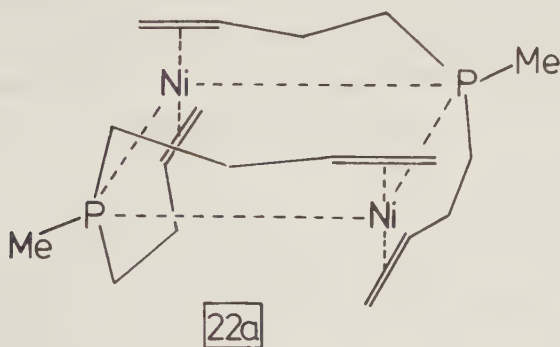
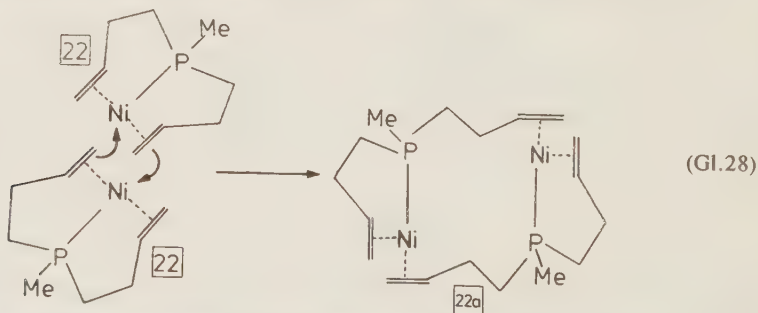


Abb.26 : Strukturvorschlag für die aus [22] entstandene dimere Verbindung [22a]

Nimmt man für [22a] eine durch die beiden Nickel- und Phosphoratome aufgespannte Ebene an, so ergibt sich eine Vielzahl von Isomeren schon durch die un-

verschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten der vier Butenylgruppen über oder unter dieser Ebene. In diesem Zusammenhang sind die von G.Wilke et al. durchgeführten Arbeiten zur Erforschung des Nickel-Effekts⁷²⁾ von Interesse :

Versetzt man eine Lösung von Trisethennickel mit einem Äquivalent Aluminiumtriethyl, kommt es zwar zu einer Stabilisierung der sonst sowohl thermisch als auch gegenüber Sauerstoff sehr empfindlichen Lösungen von $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_3$, eine chemische Reaktion zwischen beiden Verbindungen kann NMR-spektroskopisch jedoch nicht nachgewiesen werden. Behandelt man eine solche 1:1 Mischung mit perdeutერიertem Ethen unterhalb von -50°C , so findet ein Austausch zwischen den koordinierten Olefinen und $\text{CD}_2=\text{CD}_2$ statt. Oberhalb dieser Temperatur kommt es unter dem Einfluß des Aluminiumalkyls zu einer statistischen Verteilung des Deuteriums sowohl über die Etheneinheiten, als auch über die Alkylgruppen des Aluminiums. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse ist anzunehmen, daß in Abwesenheit eines Aluminiumalkyls die Bisethen-Phosphan-NickelKomplexe bei RT ebenfalls ihre koordinierten Etheneinheiten austauschen. Überträgt man dieses Modell auf das monomere [22], so wäre die Bildung von [22a] durch Olefinaustausch aufgrund des Chelateffekts der Phosphane (Gl.28) durchaus plausibel.



Wenn auch die Struktur von [22] mit der instrumentellen Analytik nicht weiter zugänglich ist, so läßt sich dessen Entstehung (Gln.26 und 27) bis zu einem gewissen Zeitpunkt mit der ^1H -NMR Spektroskopie verfolgen. Für [21] erkennt man die beiden Signale für das komplexierte CDT sowie zwei Resonanzgruppen

nicht koordinierter Butenylgruppen. Nimmt man nun ^1H -NMR Spektren in Abständen von einer Stunde auf (Meßtemperatur 38°C), so ist die Intensitätsabnahme dieser Signale zugunsten neuer Resonanzen für freies CDT und komplexierte Butenylreste deutlich zu sehen. Dieser Trend setzt sich fort, bis das gesamte CDT frei, und alle Butenylgruppen koordiniert vorliegen. Durch die Aufnahme weiterer Spektren läßt sich dann nur noch eine fortschreitende Signalverbreiterung (mit Ausnahme der CDT Resonanzen) feststellen.

Um die Struktur von [22] unter Berücksichtigung seiner, für diese Arbeit zentralen Bedeutung als Hydridfänger weiter zu unterstützen, wurden einige chemische Umsetzungen mit dem Ziel durchgeführt, aus der möglichst eindeutigen Identifizierung der Reaktionsprodukte Schlüsse auf die Natur der Verbindung [22] zu ziehen.

4.2.1.1 Umsetzung von [22] mit CO

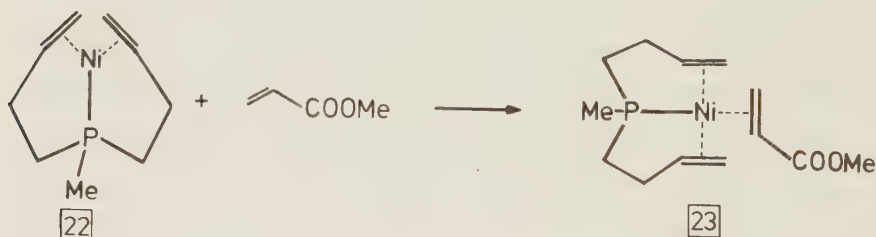
Schlämmt man [22] in Benzol oder Toluol auf und versetzt mit CO bei Normaldruck, so geht [22] unter Aufnahme von drei Äquivalenten Gas mit goldgelber Farbe in Lösung. ^{31}P -NMR und ^1H -NMR Spektren identifizieren das Reaktionsprodukt als das Tricarbonyl-dibutenylmethylphosphannickel :



Analoge Reaktionen sind von den Bisethen-Phosphan-Nickel-Komplexen bekannt⁷³⁾

4.2.1.2 Umsetzung von [22] mit Acrylsäuremethylester (AME)

Gibt man zu einer Aufschlämmung von [22] in Toluol tropfenweise unverdünnten AME, so geht der Komplex mit oranger Farbe in Lösung. Durch die ^1H -NMR Spektroskopie konnte das Reaktionsprodukt eindeutig als Verbindung [23] identifiziert werden (Gl.30)



(Gl. 30)

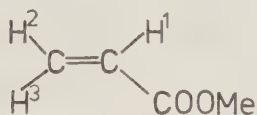
Die Butenylgruppen sind äquivalent. Die olefinischen Protonen zeigen aber gegenüber dem freien Phosphan einen überraschend kleinen Hochfeldshift von 0.9 bzw. 0.6 ppm. Das deutet auf eine nur schwache Koordination der beiden Butenyl-C=C Bindungen an das Nickel hin. Auf der anderen Seite ist der Komplexierungsshift für das AME beträchtlich größer (3.1 bzw. 2.5 ppm) und liegt damit, wie ein Vergleich mit ähnlichen Verbindungen zeigt (Tab.10), im erwarteten Bereich.

Das (TMEDA)Ni(AME)₂ zeigt den mit Abstand höchsten Komplexierungsshift, da das TMEDA ein reiner Donorligand ist, während Bipy und PR₃-Liganden aus unterschiedlichen Gründen zur Rückbindung befähigt sind.

Tab.10 : ^1H -NMR chemische Verschiebungen und Komplexierungsshifts der olefinischen Protonen verschiedener AME-Nickelkomplexe in ppm

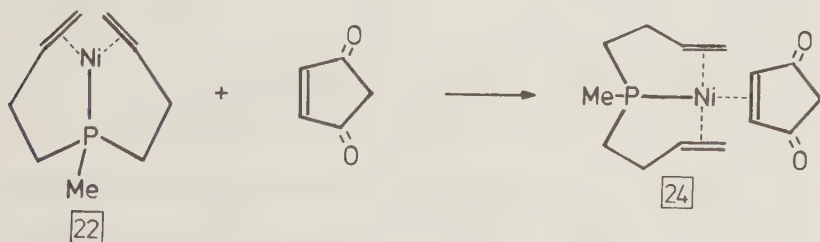
Proton	AME ⁷⁴⁾ 23			(TMEDA)Ni(AME) ₂ ⁷⁵⁾	(Bipy)Ni(AME) ₂ ⁷⁶⁾
1	6.38	3.3	(3.08)	2.75 (3.63)	3.04 (3.34)
2	5.82	2.72	(3.10)	1.64 (4.18)	2.68 (3.14)
3	6.20	3.72	(2.48)	3.52 (2.68)	3.80 (2.40)

() = Komplexierungsshift



4.2.1.3 Umsetzung von 22 mit 4-Cyclopenten-1,3-dion

Eine in analoger Weise zum vorhergehenden Versuch durchgeführte Umsetzung von 22 mit dem elektronenarmen, vielfach als Dienophil in Diels Alder - Reaktionen eingesetzten⁷⁷⁾ Olefin, führte ebenfalls zur Bildung eines Addukts 24.



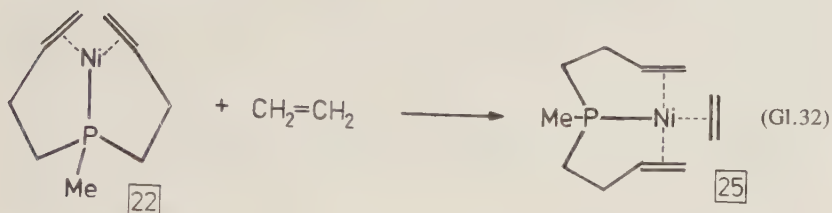
(Gl.31)

[24] zeigt im ^{31}P -NMR Spektrum den gleichen Verschiebungswert von 28.1 ppm wie [23]. Die ^1H NMR chemische Verschiebung für die olefinischen Protonen der äquivalenten Butenylgruppen deuten auch hier auf eine nur schwache Koordination an das Nickel hin. Im Unterschied zum AME beträgt aber auch der Komplexierungsshift für die olefinischen Protonen im Dion nur 1.4 ppm. Die ^{13}C -NMR Daten unterstützen die Formulierung mit den schwach koordinierten Butenylgruppen, da auch hier die betreffenden Signale nur wenig (25 ppm) hochfeldverschoben sind, während der Hochfeldshift für die koordinierten Doppelbindungskohlenstoffe im Dion mit 70 ppm im erwarteten Bereich liegt. Zusätzlich erscheinen die Resonanzen der olefinischen Butenylkohlenstoffe unabhängig von der Meßtemperatur (-100 bis +40°C) immer breit, was auf einen dynamischen Prozeß hindeutet. Ähnliche Beobachtungen machten auch Clark et al.⁷⁸⁾, bei Tri(but-3-enyl-Phosphan)Palladium-Komplexen. Sie interpretierten dies als Folge einer eingeschränkten Rotation des Phosphanliganden um die Metall-Phosphor-Bindung. An dieser Stelle soll aber nicht näher auf die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung [24] eingegangen werden, da der Versuch im Zusammenhang mit anderen Umsetzungen hauptsächlich zur Charakterisierung von [22] durchgeführt wurde.

4.2.1.4 Umsetzung von [22] mit Ethen

Presst man 0,3 bis 0,5 bar Ethen auf eine Suspension von [22] in Pentan, so geht die sonst schwerlösliche Substanz innerhalb weniger Minuten mit hellgelber Farbe in Lösung. Das ^{31}P -NMR Spektrum des Reaktionsprodukts zeigt ein scharfes Signal bei 23.8 ppm, vergleichbar mit den Verschiebungswerten der Addukte [23] und [24]. Die Komplexierungsshifts für die olefinischen Butenylprotonen betragen 1.5 bzw. 1.3 ppm, was auf eine nur recht schwache Koordination der olefinischen Doppelbindungen schließen läßt. Das Signal des Ethens erscheint scharf, und ist gegenüber der Resonanz des freien Olefins⁷⁸⁾ um 2.4 ppm hoch-

feldverschoben. Nach den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Messungen besteht auch hier die Reaktion in der Bildung des Addukts [25] aus Ethen und [22] (Gl.32).



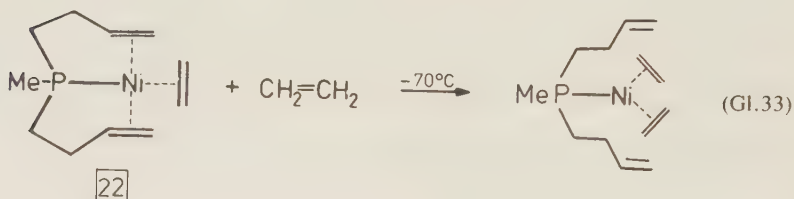
Als Vergleich für [25] können hier die literaturbekannten Bisethen-Phosphan-Nickel-Komplexe oder Ethen-Olefin-Phosphan-Nickel Komplexe dienen. In Abb.27 sind die Strukturen dieser Verbindungen mit den ^1H -NMR chemischen Verschiebungen des koordinierten Ethens einander gegenüber gestellt.

[ppm]	2.9	2.7 ⁷⁹⁾	2.8 ⁸⁰⁾	2.8 ⁷¹⁾
Farbe	gelb	weiß	weiß	gelb

Abb.27 : Einige Ethennickelkomplexe mit ihren ^1H -NMR chemischen Verschiebungen für die Etheneinheit

Kühlt man die gelbe Lösung von [25] in Gegenwart von überschüssigem Ethen auf -70°C ab, so tritt völlige Entfärbung auf. Das ^1H -NMR Spektrum zeigt bei dieser Temperatur nur noch freie Butenylgruppen. Das Ethensignal bei 2.9 ppm

besitzt eine Halbwertsbreite von 40 Hz. Nebenbei erkennt man auch freies Ethen mit einem ebenso breiten Signal bei 5.2 ppm. Offensichtlich kann durch die bei tiefen Temperaturen erhöhte Löslichkeit des Ethens eine zur Verdrängung der Butenylgruppen ausreichende Konzentration erreicht werden (Gl.33).



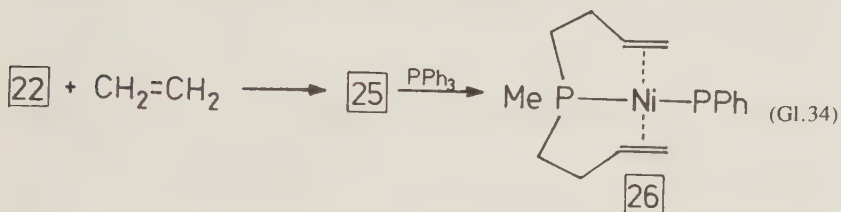
Die Verbreiterung der Signale wird dann durch den schnellen Austausch der freien mit den koordinierten Etheneinheiten verursacht. Interessanterweise ist die Reaktion völlig reversibel. Beim Erwärmen auf RT liegt wieder [25] vor. Außerdem kann [25] auch leicht wieder in [22] umgewandelt werden, wenn man der Lösung das Ethen kontinuierlich durch Abpumpen entzieht. Dieser Vorgang kann zur bequemen und schnellen Umkristallisation von [22] ausgenutzt werden (siehe Kap.7.9). Ausbeuteverluste treten dabei praktisch nicht auf.

Ethen ist das einzige Olefin ohne elektronenziehende Gruppen, das an [22] koordiniert werden kann. Cyclopentadien, Propen, 2,3-Dimethylbuten-2 und Cyclohexen reagieren nicht mit [22]. Diese Gegebenheiten stimmen mit den Ergebnissen einer Studie über die Stabilität der Nickel-Olefin-Bindung in Bis-tricyclohexylphosphan-Nickel-Olefin-Komplexen überein. Danach fällt die Stabilität mit zunehmender Einführung von elektronenschiebenden Gruppen an die olefinische Doppelbindung⁸¹⁾. Erklärt wird dieses Phänomen mit einer energetischen Anhebung des LUMO eines Olefins durch Elektronen drückende Gruppen. Es kann dann keine optimale Überlappung mit den Orbitalen des Zentralatoms mehr stattfinden, so daß die stabilisierende Metall-Olefin-Rückbindung unterdrückt

wird⁸²⁾.

4.2.1.5 Umsetzung von [22] mit Triphenylphosphan

Gibt man zu einer Aufschlämmung von [22] in Toluol eine äquivalente Menge einer Lösung von P(Ph)_3 in Toluol zu, findet, wie man anhand des ^{31}P -NMR Spektrums überprüfen kann, keine einheitliche Reaktion statt. Geht man aber den Umweg über das Ethenaddukt [25], so erhält man gemäß Gl.34 durch Zugabe von gelöstem P(Ph)_3 den gelben, mikrokristallin anfallenden Bisphosphan-Nickel Komplex [26].

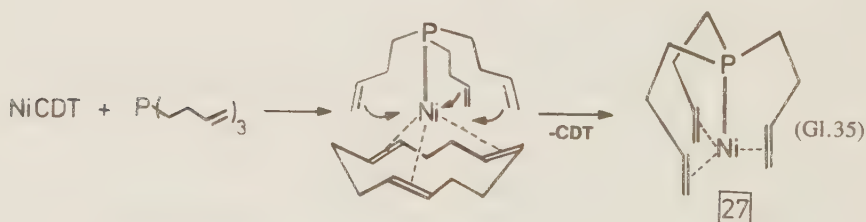


Im ^{31}P -NMR Spektrum erscheinen für [26] zwei Signale mit sehr ähnlichen Verschiebungen ($\delta_{\text{A}}=39.3$ ppm, $\delta_{\text{B}}=38.8$ ppm). Die PP Kopplungskonstante beträgt 14.4 Hz. Die Protonen der Butenylgruppen zeigen im Vergleich mit den bisher diskutierten Verbindungen einen relativ großen Komplexbierungsshift von 2.2 bzw. 1.8 ppm. Alle weiteren Protonen lassen sich in Übereinstimmung mit der oben gezeigten Struktur von [26] zuordnen.

Durch die fünf, bisher diskutierten chemischen Umsetzungen und die spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte ist die Struktur von [22] ausreichend gesichert. Wenn auch in Wirklichkeit eine dimere Struktur wie z.B. [22a] vorliegt, so lassen sich doch alle Umsetzungen unter der Annahme einer monomeren Spezies [22] formulieren und interpretieren.

4.3 Darstellung von (Tri- η^3 -but-3-enylphosphan)nickel [27]

[27] wurde in analoger Weise zu [22] hergestellt. Die dunkelgrüne Verbindung liegt aber als Monomeres vor. Sie ist im Gegensatz zu [22] in allen gängigen Lösungsmitteln, wie THF, Toluol, Pentan und Diethylether leicht löslich. Der Molekülpeak im Massenspektrum stimmt mit dem berechneten Molekulargewicht von 254 überein. Die elementaranalytisch bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse decken sich exakt mit den für die Verbindung [27] berechneten. Das ^1H -NMR Spektrum zeigt fünf relativ breite Resonanzen. Die Komplexierungsshifts für die olefinischen Protonen betragen zwischen 1.7 und 1.3 ppm, während die Resonanzen der aliphatischen Protonen bei 1.7 und 1.9 ppm gefunden werden. Das ^{31}P -NMR Spektrum zeigt ein gegenüber den Adduktcomplexen von [22] erwartungsgemäß hochfeldverschobenes scharfes Signal bei 35.8 ppm. Auf der Grundlage der analytischen Ergebnisse kann für die Darstellung von [27] eine zu den Gln.26 und 27 analoge Reaktion formuliert werden (Gl.35).



Während die drei, nach den ^1H -NMR spektroskopischen Messungen äquivalenten Butenylgruppen des Phosphans alle koordiniert vorliegen und Hinweise auf dynamische Vorgänge innerhalb des Moleküls allenfalls durch die Breite aller beobachteten Resonanzen gegeben sind, lassen sich im IR-Spektrum neben koordinierten Doppelbindungen auch freie nachweisen. Ähnliche Beobachtungen machten sowohl Clark und Hartwell⁸³⁾ bei $\text{Rh(I)P(C}_4\text{H}_7)_3$ als auch Garrou und Hartwell⁸⁴⁾

bei $\text{Pd}(\text{Cl})_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}_4\text{H}_7$. Sie erklären dieses Phänomen mit einer fluktuierenden Struktur. Danach sind immer nur maximal zwei Butenylgruppen gleichzeitig an das Metall koordiniert, stehen aber im schnellen Austausch mit der jeweils freien olefinischen Gruppe. Während die ^1H -NMR Spektroskopie aufgrund ihrer Zeitskala nur einen Mittelwert zwischen freien und komplexierten Butenylgruppen abbilden kann, ist die IR-Spektroskopie in der Lage, beide Zustände voneinander zu unterscheiden. Es gelang nicht, die Fluktuation bei tiefen Temperaturen (-80°C) so einzufrieren, daß ^1H -NMR spektroskopisch nicht koordinierte und freie Butenylgruppen nebeneinander nachgewiesen werden konnten. Die Spektren zeigten bei -80° eine Anzahl weiterer, unaufgelöster Signale, die nicht zugeordnet werden konnten.

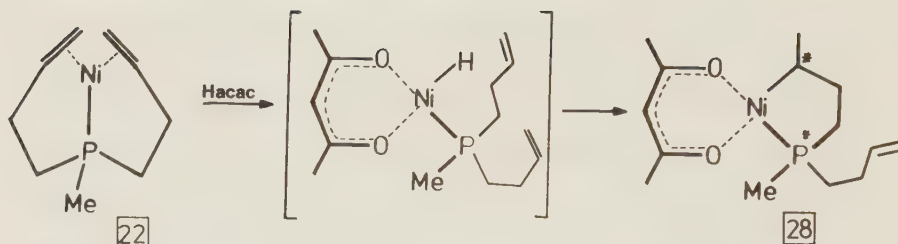
4.4 Einsatz der Verbindungen [22] und [27] als Hydridfänger

Die bislang hergestellten But-3-enylphosphan-Nickel-Komplexe [22] und [23] sollen im weiteren auf ihre Eignung als Hydridfänger geprüft werden.

4.4.1 Umsetzung von [22] mit Acetylaceton

Versetzt man eine Aufschlämmung von [22] in Toluol mit unverdünntem Acetylaceton, so geht die gelbe Substanz augenblicklich mit braunroter Farbe in Lösung. Mit Hilfe der ^{13}C -, ^{31}P - und ^1H -NMR Spektroskopie konnte das Reaktionsprodukt eindeutig als das Acetylacetonato-nickela-2-(but-3-enylmethyl)phospho-5-methylcyclopentan [28] identifiziert werden (siehe Kap.7.10.6). Diese Verbindung entsteht gemäß Gl.36 durch eine oxidative Addition des Acetylacetons an das Nickel bei gleichzeitiger Verdrängung der koordinierten Doppelbindungen. Das dabei intermediär entstehende Nickel-Hydrid reagiert sofort unter Einschub der olefinischen Doppelbindung, wobei es zur Ausbildung des Nickelafünfringes

kommt.

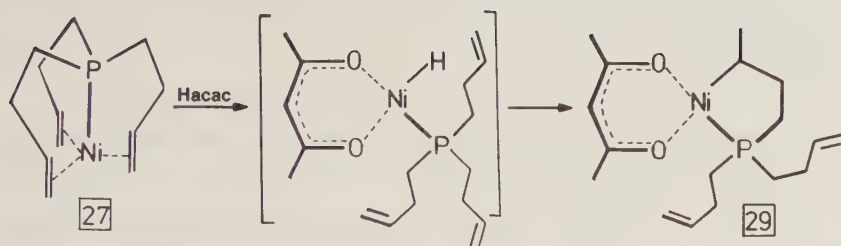


(Gl.36)

Wie man den NMR-Spektren entnehmen kann, liegt 28, das mit dem an das Nickel gebundenen Kohlenstoff und dem Phosphoratom zwei chirale Zentren besitzt, in zwei diastereomeren Formen im Verhältnis 2:3 vor. Das ^{31}P -NMR Spektrum zeigt daher zwei Signale bei 43.0 und 43.1 ppm. Das Bildungsverhältnis der beiden Diastereomeren läßt sich durch die Reaktionstemperatur im Bereich von -80 bis $+50^\circ\text{C}$ nicht beeinflussen. 28 liegt bei RT als viskoses Öl vor, kristallisiert aber nach zweiwöchiger Lagerung bei -78°C in braunroten Nadeln, deren Schmelzpunkt allerdings unterhalb von -50°C liegt.

4.4.2 Umsetzung von 27 mit Acetylaceton

27 setzt sich mit Acetylaceton auf die gleiche Weise wie 22 um. Auch hier entsteht durch eine einleitende, oxidative Addition ein Nickel-Hydrid, das anschließend mit einer Butenylgruppe zum Nickelaufünfring abreagiert (Gl.37) 28 und 29 besitzen für ihre gemeinsamen Strukturmerkmale sehr ähnliche Werte (Differenz ≤ 0.1 ppm) für die ^1H -NMR chemische Verschiebung. Im ^{31}P -NMR Spektrum erscheint nur ein Signal, da 29 aufgrund des fehlenden chiralen Zentrums am Phosphor keine Diastereomeren ausbilden kann.



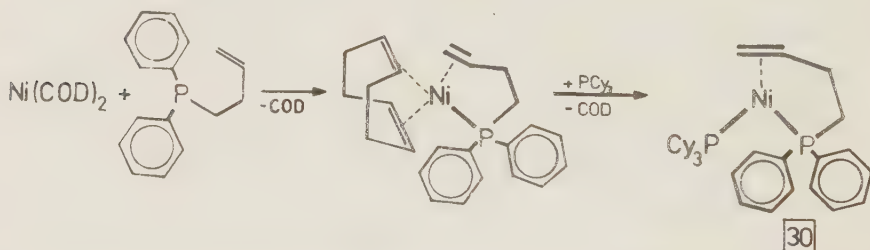
(Gl.37)

Beide Reaktionen (Gln.36 und 37) können als Modell für den in Kap. 2.1 dargestellten Olefin-Nickel-Hydrid Mechanismus der Ni(II)-katalysierten Olefin-dimerisation dienen. Nach der oxidativen Addition des Acetylacetons erhält man intermediär ein Ni(II)-Hydrid, das sich von der katalytisch aktiven Spezies mit einem komplexen Anion $\text{EtAl}(\text{Hal})_3^-$ nur durch das Chelat-Anion Acac^- unterscheidet. Die Einschlebung der olefinischen Doppelbindung in die Ni-H Bindung geschieht bei den Modellkomplexen [22] und [27] ausschließlich im Sinne einer Ni $\rightarrow$ C₂ Addition. Den Verbindungen [28] und [29] analoge Verbindungen mit einem Nickelsechsring werden nicht gebildet. Dieser Befund kann aber nicht als Unterstützung einer grundsätzlich bevorzugten Ni $\rightarrow$ C₂ Reaktion gedeutet werden, wie sie bei der katalytischen Olefindimerisation gefunden wird⁸³⁾, da die Bildung des Fünfrings thermodynamisch bevorzugt wird.

Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß die Verbindungen [29] und [28] auf einem anderen Weg als über ein intermediär gebildetes Nickel-Hydrid entstehen. So könnte das acide Proton des Acetylacetons auch direkt das komplexierte Olefin der Butenylgruppe am terminalen Kohlenstoff angreifen, ohne vorher eine Bindung zum Nickel ausgebildet zu haben. Im folgenden wird aus diesem Grund ein weiterer Modellkomplex vorgestellt, dessen Reaktionsweise, wie später erläutert, den zuletzt betrachteten Mechanismus praktisch ausschließt.

4.5 Darstellung des (η^2 -But-3-enyldiphenylphosphan)(tricyclohexylphosphan)-nickel [30]

Gibt man zu einer Aufschlämmung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in Toluol bei 0°C nacheinander je ein Äquivalent $\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}_4\text{H}_7$ und $\text{P}(\text{Cy})_3$, so fällt aus der hellroten Lösung [30] in Form feiner, oranger Kristalle an. Sie sind in Toluol, Benzol und THF gut, in Pentan dagegen nicht löslich. Für die Bildung von [30] muß gemäß Gl.38 eine Zweistufenreaktion formuliert werden, wobei der MonophosphanCOD-Komplex nicht isoliert oder charakterisiert wurde.



(Gl.38)

Es ist bekannt, daß $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit tertiären Phosphanen normalerweise zu den $\text{CODNi}(\text{PR}_3)_2$ Komplexen reagiert⁸⁵⁾, und zwar unabhängig von den stöchiometrischen Verhältnissen der zusammengegebenen Komponenten. Für das Butenyldiphenylphosphan besteht aber durch seinen Chelateffekt die Möglichkeit, die durch die Verdrängung einer COD-Einheit vakanten zwei Koordinationsstellen am Nickel zu besetzen. Versuche, zwei Äquivalente dieses Phosphans auf $\text{Ni}(\text{COD})_2$ einwirken zu lassen, führen zur Darstellung des Bis(η^2 -but-3-enyldiphenyl)nickel [35] (siehe auch Kap.4.6; Darstellung und Charakterisierung Kap.7.14). [35] ist so stabil, daß nicht einmal die koordinierten Doppelbindungen durch $\text{P}(\text{Cy})_3$ verdrängt werden können.

[30] wurde durch die ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR Spektroskopie charakterisiert. Im IR Spektrum sind Signale freier olefinischer Doppelbindungen nicht detektierbar,

die Resonanzen koordinierter Butenylgruppen lassen sich neben denen der Phenylreste aber nicht sicher zuordnen. Der Komplexierungsshift der olefinischen Protonen im ^1H -NMR Spektrum ist mit 2.5 bis 2.3 ppm größer als bei den vergleichbaren Verbindungen [23], [24] und [27], so daß die Butenylgruppe in [30] offensichtlich wesentlich stärker gebunden ist. Auch die ^{13}C -NMR Signale der beiden komplexierten olefinischen C-Atome bei 47.2 und 71.1 ppm sprechen für eine relativ starke Koordination der ungesättigten Gruppe an das Nickel. Mit seiner thermischen Stabilität (Zersetzung oberhalb von 80°C) und seiner geringen Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff ist [30] ein typischer Vertreter der Bisphosphan-Nickel-Olefin Komplexe. Die in Abb.28 zusammen mit [30] dargestellten zwei Stammverbindungen dieser Komplexe, das (Bis-tricyclohexylphosphan)(ethen)nickel⁸⁶⁾ und das (Bis-triphenylphosphan)(ethen)nickel⁸⁷⁾, wurden von G. Wilke et al. bereits in den sechziger Jahren synthetisiert.

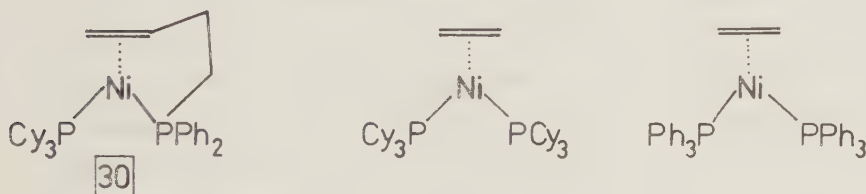
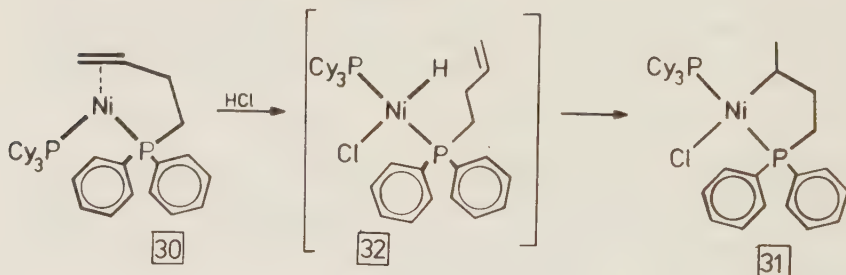


Abb.28 : Zwei Stammverbindungen der Bisphosphanickel-Olefin Komplexe und die sich davon ableitende Verbindung [30]

4.5.1 Umsetzung von [30] mit etherischer HCl

Versetzt man eine Lösung von [30] in Toluol bei -30°C mit einer äquimolaren Menge einer etherischen HCl-Lösung, so nimmt die Reaktionsmischung eine

tieftrote Farbe an. Das Reaktionsprodukt konnte mit Hilfe der ^{13}C - und der ^{31}P -NMR Spektroskopie als das Chloro-tricyclohexylphosphino-nickela-2-(diphenyl)phospha-5-methylcyclopentan [31] identifiziert werden. Es bildet sich in analoger Weise zu [28] und [29]. Durch oxidative Addition entsteht unter Verdrängung der koordinierten Butenylgruppe ein intermediäres Ni(II)-Hydrid [32], in dessen Ni-H Bindung sich unter Ringschluß augenblicklich das Olefin im Sinne einer Ni $\rightarrow$ C $_{\gamma}$ -Reaktion einschleibt (Gl.39).



(Gl.39)

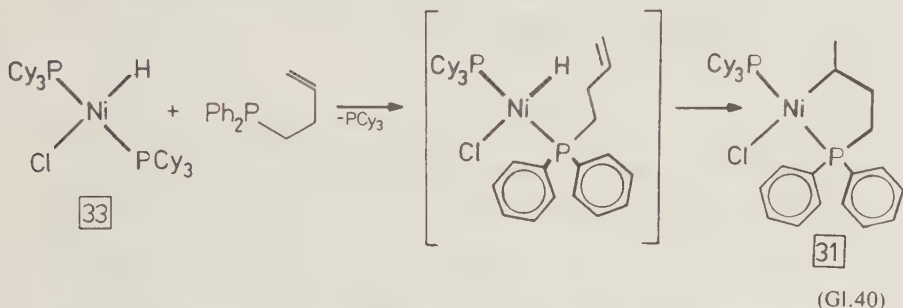
[31] wurde nicht isoliert, ist aber durch spektroskopische Methoden eindeutig charakterisiert worden. Das ^{31}P -NMR Spektrum zeigt ein AB-System mit chemischen Verschiebungen von 41.0 bzw. 19.6 ppm. Die große PP-Kopplung von 272.2 Hz spricht für eine planare Geometrie am Nickel mit zueinander trans-ständigen Phosphanen. Neben dem verzweigten Ringkohlenstoff ist auch das Nickelzentralatom in [31] chiral. Trotzdem lassen sich in den NMR-Spektren keine zwei Diastereomeren unterscheiden. Aus sterischen Gründen stellt sich die trans-Anordnung der beiden Phosphate in [31] offenbar so bevorzugt ein, daß es in nachweisbaren Mengen nicht zur Ausbildung der anderen diastereomeren Form kommt.

Das entscheidende Nickel-Hydrid wird bei der geschilderten Darstellung aus [30] aber auch nur als nicht isolierbares Intermediat formuliert. Ebenso wie bei der Umsetzung von [22] und [27] mit Acetylaceton ist aber auch hier ein direkter Angriff des aciden Protons auf die koordinierte Doppelbindung denkbar. Die Not-

wendigkeit, die Umsetzungen in den Gln.36, 37 und 39 über ein intermediär auftretendes Nickel-Hydrid zu formulieren, ergibt sich aus dem, im folgenden beschriebenen Versuch.

4.6 Umsetzung eines isolierten Nickel-Hydrids mit But-3-enyl-diphenylphosphan

Es kann gezeigt werden, daß [31] auch über ein isolierbares Nickel-Hydrid zugänglich ist. Setzt man das zuerst von Wilke und Jonas⁸⁸⁾ bzw. Green und Saito⁸⁹⁾ auf verschiedenen Synthesewegen erhaltene Nickel-Hydrid [33] mit $(\text{Ph})_2\text{PC}_4\text{H}_7$ um, so wird zunächst ein Tricyclohexylphosphan verdrängt. Das entstandene Hydrid [32], das schon in Gl.39 als Intermediat auf dem Weg der oxidativen Addition aus [30] erhalten wurde, reagiert intramolekular sofort unter Ausbildung von [31] weiter, indem die olefinische Doppelbindung in die Ni-H Bindung inseriert (Gl.40).



Bisher konnten die ^{31}P -NMR Signale der einzelnen Phosphate in dem AB-System der Verbindung [31] nicht zugeordnet werden. Aus diesem Grund wurde [33] zusätzlich in einer zu Gl.40 analogen Reaktion mit dem But-3-enyl-di-methylphosphan versetzt. Auch hier wird ein $\text{P}(\text{Cy})_3$ -Ligand unter Ausbildung eines AB-Systems verdrängt. Unentkoppelt gemessene ^{31}P -NMR Spektren zeigen, daß die Signale nicht durch Hydridkopplungen aufgespalten werden. Man kann daher davon ausgehen, daß das Reaktionsprodukt in Form von [31a] vorliegt. In

Abb.29 sind die Verbindungen [31], [31a] und [33] nebeneinander gestellt. Durch den unmittelbaren Vergleich können nun die ^{31}P -NMR Verschiebungswerte den einzelnen P-Atomen zugeordnet werden.

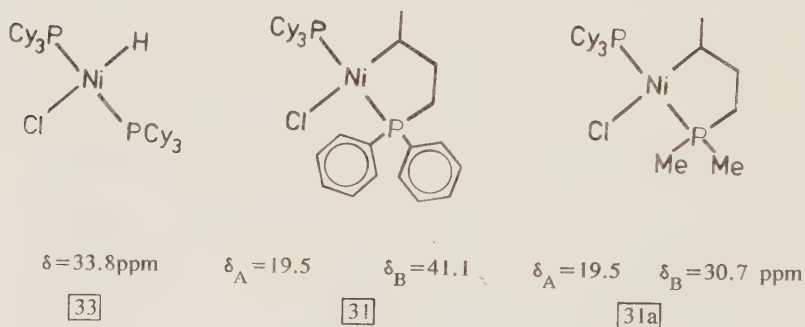
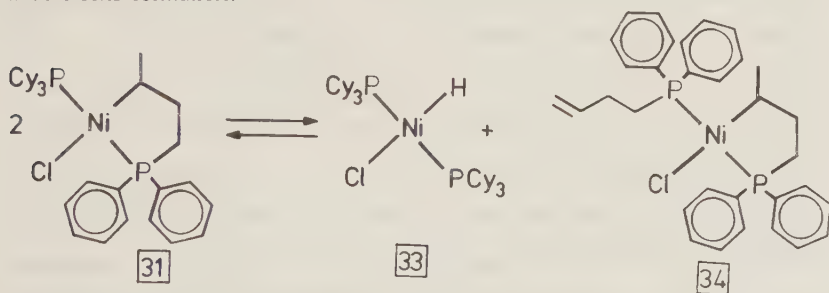


Abb.29 : Vergleich dreier Bisphosphannickel-Komplexe anhand ihrer ^{31}P -NMR chemischen Verschiebungen

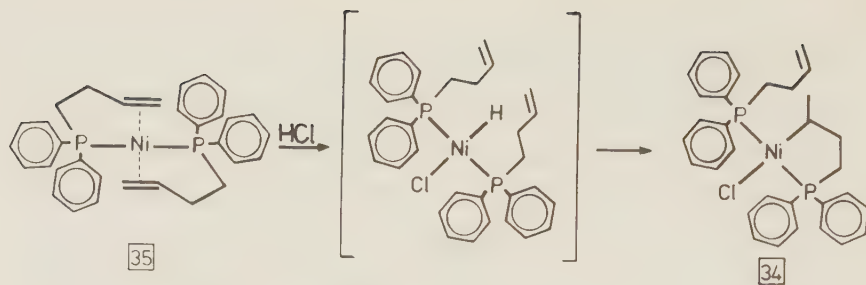
Während die Verbindungen [29] und [28] vermutlich aufgrund des zweizähligen Acetylacetonat-Anions bei RT stabil sind, reagiert [31] bei Temperaturen überhalb von 0°C noch weiter. Lässt man eine Probe von [31], gelöst in Toluol, 24 h bei RT stehen, zeigt das bei -30°C aufgenommene ^{31}P -NMR Spektrum neben den Signalen des bekannten AB-Systems der Verbindung [31] ein Singulett bei 33.8 ppm und ein weiteres AB-System mit $\delta_A = 42.5$ und $\delta_B = 20.3$ ppm bei einer PP-Kopplung von 287.2 Hz. Die Lagerung der Probe bei RT für weitere 24 h hat auf das ^{31}P -NMR Spektrum keine Auswirkung mehr. Das Singulett bei $\delta = 33.8$ ppm ist dem Nickel-Hydrid [33] zuzuschreiben. Das unentkoppelt gemessene ^{31}P -NMR Spektrum zeigt eine PH-Kopplung von 73.5 Hz. Im ^1H -NMR Spektrum der Probe findet man für den hydridischen Wasserstoff ein

zum Triplet aufgespaltenes Signal bei -24.5 ppm. Sowohl die Werte der chemischen Verschiebung, als auch für die Kopplungskonstante decken sich mit den in der Literatur⁹⁰⁾ beschriebenen. Nach Integration der einzelnen Signalgruppen im ^{31}P -NMR Spektrum der 24 h bei RT getemperten Probe ergibt sich ein Verhältnis von 2:1:1 für die Verbindungen [31], [33] und [34]. Das zunächst noch unbekannte [34] muß aus stöchiometrischen Gründen zwei an das Nickel koordinierte Butenyldiphenylphosphane besitzen, die aber, da ihre ^{31}P -NMR Signale 22 ppm auseinanderliegen, unterschiedliche chemische Umgebungen besitzen müssen. Eine Struktur für [34], die die geforderten Kriterien erfüllt, ist in Gl.41 abgebildet, die ein Gleichgewicht zwischen [31] einerseits, sowie [33] und [34] andererseits formuliert.



(Gl.41)

Die Struktur von [34] wird zusätzlich durch die folgende Umsetzung unterstützt. Setzt man in analoger Weise zu der in Gl.39 gezeigten Reaktion das Bis(n^2 -But-3-enyldiphenylphosphan)nickel [35] (Darstellung und Charakterisierung siehe Kap.7.14) mit einem Äquivalent etherischer HCl um, so erwartet man nach den bisherigen Erfahrungen mit ähnlich strukturierten Komplexen eine oxidative Addition mit anschließender Bildung eines Nickelafünfrings [34] gemäß Gl.42



(Gl.42)

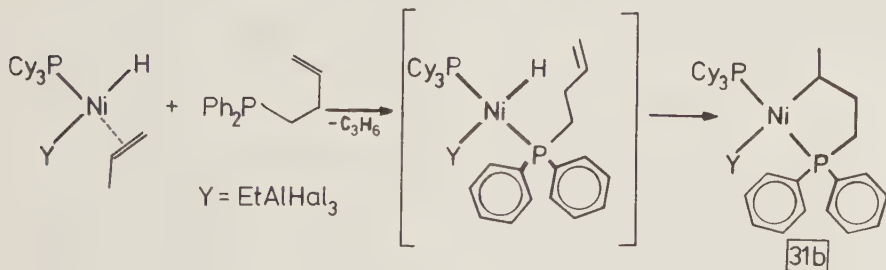
Tatsächlich stimmt das ^{31}P -NMR Spektrum der Reaktionsmischung (Gl.42) exakt mit dem AB-System für [34] in den Spektren der getemperten Probe (Gl.41) überein. Zusätzlich erkennt man in den ansonsten wenig gut aufgelösten ^1H -NMR Spektren beider Reaktionslösungen Signale einer terminalen, nicht koordinierten olefinischen Gruppe, deren Intensität im erwarteten Bereich liegt.

Die in Gl.41 formulierte Reaktion ist keineswegs ungewöhnlich. Bereits anfang der siebziger Jahre berichteten Green, Munakata et al.^(91,92), daß bei der Reaktion zweier Bisphosphanhydridonickelhalogenide ein gemischt substituiertes Nickel-Hydrid entsteht. Für das oben gezeigte Gleichgewicht (Gl.41) liegt ein ähnlicher Fall vor, mit der Ausnahme, daß die Verbindungen [33] und [34] aus einem gemischt substituierten Komplex entstehen, und das Hydrid, wenn mindestens eine Butenylgruppe im Molekül vorhanden ist, intramolekular zum Nickelaufünfring abreagiert. Die hier vorliegende Gleichgewichtsreaktion ist aber nur möglich, wenn der Einschub der Butenylgruppe in die Ni-H Bindung reversibel ist. Dies ist insofern ein interessantes Ergebnis, da der in Kap.2.1 vorgestellte Mechanismus zur Ni(II)- katalysierten Olefindimerisation ebenfalls nur funktionieren kann, wenn die Reversibilität des Insertionsschrittes garantiert ist: In Gl.9 (Kap.2.1 S.8) liegt das gebildete Olefindimere zunächst in der Nickel-Alkyl-Form vor. Unter β -Wasserstoff Eliminierung, die ja die Rückreaktion der Insertion darstellt, wird das Katalyseprodukt durch ein Substratolefin verdrängt.

4.7 Conclusio

Die But-3-enylphosphate in den Verbindungen [22], [27], [30] und [35] eignen sich somit in idealer Weise als Hydridfänger. Die Reaktionsweise dieser Komplexe mit dem isolierten, oder den im statu nascendi auftretenden Hydriden entspricht dem in den Gln.6 und 8 (Kap.2.1 S.6/7) gezeigten Teil des Katalysezyklus. Hier kommt es ebenfalls zur Ausbildung einer Nickel-Hydrid-Olefin-Spezies, die dann, genau wie es bei den Modellkomplexen der Fall ist, durch Insertion des Olefins in die Ni-H Bindung abreagiert. Die, durch eine Nickel an C₂-Addition entstehenden Nickelafünfringverbindungen [28], [29], [31] und [34] können dabei als Modellverbindungen für das im Katalysezyklus auftretende Zwischenprodukt [7] (Gl.6 S.7) dienen. Zusätzlich spiegelt die Reaktionsweise von [31], was die Reversibilität der Olefininsertion in die Ni-H Bindung betrifft, die im Katalysezyklus auftretenden Erfordernisse exakt wieder.

Bisher ist es aber nicht gelungen, die während einer Katalyse intermediär auftretenden Nickel-Hydride mit Hilfe der But-3-enylphosphate abzufangen. Die Idee war dabei, eine laufende Propendimerisation mit $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{Cy})_3/\text{EtAlCl}_2$ als Katalysator durch Zugabe von $(\text{Ph})_2\text{PC}_4\text{H}_7$ zu stoppen. Das intermediär auftretende Nickel-Hydrid sollte unter Bildung von [31] abreagieren (Gl.43).



Das ^{31}P -NMR Spektrum der aufgearbeiteten Katalysatorlösung gibt aber keinen Hinweis auf die Anwesenheit von [31b] oder [31]. Versetzt man eine Lösung

von [31] in einem Gemisch aus Toluol/Chlorbenzol 60/40 mit EtAlCl_2 , und leitet anschließend Propen ein, so stellt man fest, daß das System katalytisch aktiv ist. Dieser Umstand erfordert aber unter Anwendung des vorgestellten Reaktionsmechanismus zunächst eine Spaltung der Ni-C Bindung in [31]. In Anwesenheit der Lewissäure ist es daher nicht möglich, [31] oder [31b] aus einem Katalyseansatz zu isolieren. Dies bestätigt auch ein Experiment, bei dem man [31] bei -30°C mit zwei Äquivalenten EtAlCl_2 versetzt. Das ^{31}P -NMR Spektrum zeigt dann nur noch ein Singulett bei 33.4 und ein breites Signal bei -11.2 ppm. Ein AB-System ist nicht mehr detektierbar.

5. Mechanistische Betrachtung der katalytischen Propendimerisation

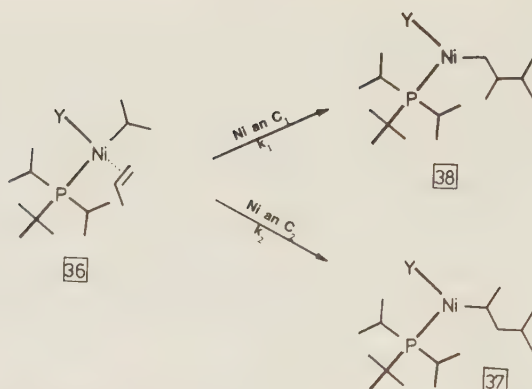
Auf der Grundlage der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse, sowie anhand literaturbekannter Fakten zu diesem Thema^{12,19,21,71)} kann der in Schema 1 (Kap.2.1) formulierte Mechanismus für die Ni(II)-katalysierte Propendimerisation etwas detaillierter vorgestellt werden. Damit ist es möglich, den in den Kapn. 2.5 und 2.6 diskutierten Zusammenhang zwischen Aktivität und Selektivität der Katalysatoren etwas zu erhellen.

Nach kinetischen Untersuchungen von Onsager et al.¹⁹⁾ ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse die Insertion des koordinierten Olefins in die Ni-C Bindung (Gl.7 Kap.2.1). Um die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Natur des Phosphanliganden zu klären, muß also dieser Schritt näher betrachtet werden, was im weiteren am Beispiel des $P(i-Pr)_2t-Bu$ modifizierten Katalysators erfolgt.

Die Einschubung des komplexierten Olefins kann im Nickel-Alkyl-Olefin-Komplex [36] entweder durch eine $Ni \rightarrow C_2$ oder eine $Ni \rightarrow C_1$ Reaktion geschehen (Gl.44). Wenn dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, wird auch die Produktverteilung hauptsächlich durch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 für beide möglichen Insertionen bestimmt. Voraussetzung dafür ist, daß es im vorangegangenen Insertionsschritt (Gl.6 Kap.2.1) in 80% der Fälle zur Ausbildung der Isopropyl-Nickel-Spezies kommt.

Bei Katalysatoren, deren Phosphanliganden weniger als sechs β -C-Atome besitzen, oder aromatisch substituiert und damit sterisch wenig anspruchsvoll sind, ist $k_2 > k_1$. Anhand der Produktsteuerung (Kap. 7.6 und Lit.¹²⁾ erkennt man, daß hier das Additionsverhältnis $Ni \rightarrow C_2/Ni \rightarrow C_1$ einen ähnlichen Wert besitzt wie das analoge Verhältnis im ersten Katalyseschritt, der Einschubung des Olefins in die Ni-H Bindung.

Modifiziert man die Katalysatoren mit nichtaromatischen, sechs oder sieben



(Gl. 44)

β -C-Atome enthaltenden Phosphanen, so bleibt zwar das Additionsverhältnis im ersten Schritt konstant, bei der Insertion des Propens in die Ni-C Bindung muß aufgrund der Produktsteuerung k_1 aber größer sein als k_2 . Gleichzeitig erhöht sich die Aktivität drastisch (siehe Kap. 2.6.6). Es hat sich durch die Verwendung sterisch aufwendiger Phosphane also nicht nur einfach das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten umgekehrt, was ja auch durch bloße Unterdrückung der Ni $\rightarrow$ C₂ Reaktion hätte geschehen können, sondern der Wert für k_1 selbst muß wesentlich zugenommen haben. Dieses Phänomen kann wie folgt interpretiert werden : Der vierfach koordinierte Nickel-Alkyl-Olefin-Komplex [36] reagiert durch Insertion zum dreifach koordinierten Nickel-Alkyl-Komplex. Durch eine Ni $\rightarrow$ C₂ Reaktion entsteht aber eine Ni-2-Alkyl-Verbindung [37], die sterisch aufwendiger ist als das Produkt der Ni $\rightarrow$ C₁ Reaktion [38]. Bei der Modifikation der Katalysatoren mit sterisch aufwendigen Phosphanen könnte daher die Insertion zum verzweigten Ni-Alkyl-Komplex zugunsten der anderen zurückgedrängt werden. Gleichzeitig könnte es hier zu ähnlichen Verhältnissen kommen, wie sie von enzymkatalysierten Reaktionen bekannt sind. Die Aktivitäten einiger zur Propendimerisation eingesetzten Katalysatoren bei -45°C sind jedenfalls durchaus vergleichbar mit Enzymaktivitäten bei physiologischen Temperaturen. (zum Vergleich : Aktivität von β -Galactosidase = 210⁹³). Dann erreichen das

η^2 -gebundene Propen und der Isopropylrest in [36] durch die von den Phosphanen diktierten sterischen Verhältnisse am Nickel eine für die $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$ Reaktion optimale Orientierung zueinander. Kinetisch betrachtet bedeutet das eine Anhebung der Aktivierungsentropie $\Delta S^\pm$, sowie nach den Beziehungen^{94,95)}

$$\Delta G^\pm = \Delta H^\pm - T \cdot \Delta S^\pm$$

$$k_1 = \text{const.} \cdot T \cdot e^{-(\Delta G^\pm/RT)}$$

eine größere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$ Insertion. Das Einhergehen zwischen Aktivität und Selektivität ist demnach lediglich auf die Anhebung der Aktivierungsentropie für eine der beiden konkurrierenden Insertionsreaktionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zurückzuführen.

Für das acht β -C-Atome enthaltende $\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{i-Pr}$ gilt ähnliches. Im zweiten Reaktionsschritt wird fast ausschließlich die $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$ Reaktion zugelassen (siehe Kap.2.5.1.5), k_1' muß also wesentlich größer als k_2' sein. Allerdings ist die Geschwindigkeitskonstante k_1' nicht unmittelbar mit der eben diskutierten Größe k_1 vergleichbar, da durch den mit $\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{i-Pr}$ modifizierten Katalysator schon im ersten Reaktionsschritt hauptsächlich eine n-Propylspezies gebildet wird, deren Reaktion mit Propen offensichtlich langsamer verläuft als es bei der Isopropylspezies der Fall ist.

Letztlich kann auch die Zunahme der höheren Propenoligomeren an den Katalyseprodukten bei zunehmender Anzahl von β -C-Atomen in den Phosphanen mit sterischen Argumenten erklärt werden⁹⁶⁾. Danach wird die Eliminierung des gebildeten Dimeren, für die ein fünffach koordiniertes Intermediat formuliert wurde, durch sterisch aufwendige Phosphane zunehmend erschwert. Damit gewinnt die konkurrierende Aufbaureaktion (Gl.8 Kap.2.1) an Bedeutung. Völlig zurückgedrängt wird die Eliminierung bei der katalytischen Umsetzung von Ethen mit

$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}/4 \text{ P(t-Bu)}_3/4 \text{ EtAlCl}_2$ ¹²⁾. Durch den Einfluß des im Bezug auf Nickel im Überschuß vorliegenden Phosphans mit 9 β -C-Atomen kann nur noch die Aufbaureaktion stattfinden, es entsteht Polyethen.

6. Zusammenfassung

A. Aufbauend auf ein literaturbekanntes Verfahren wurde für die Ni(II) katalysierte Propendimerisation eine Standardvorschrift zur Aktivitätsbestimmung entwickelt. Die Aktivität von 17 verschiedenen, mit unterschiedlichen Phosphanen modifizierten Katalysatoren auf der Basis von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3/\text{EtAlCl}_2$ wurde gemessen. Es stellte sich heraus, daß die z.T. enormen Aktivitäten in hohem Maße von der Struktur des komplexierten Phosphans abhängen.

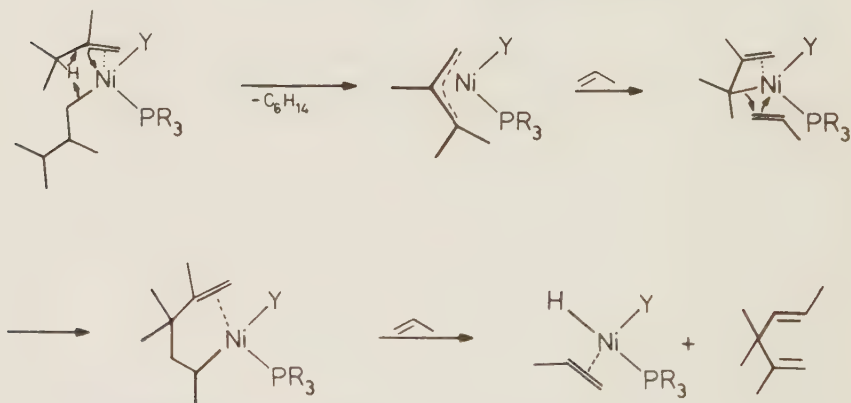
Tab. 11 : Aktivität und Anteil von 2,3-Dimethylbuten-1 an der Summe aller Katalysatorprodukte (Reaktionstemp. -45°C)

Phosphan	Aktivität	% 2,3-Dimethylbuten-1
$\text{P}(\text{n-Pr})_3$	12	23,7
$\text{P}(\text{Benz})_3$	92	23,4
$\text{P}(\text{Ph})_3$	128	4,7
$\text{P}(\text{i-Pr})_3$	283	69,7
$\text{P}(\text{i-Pr})_2\text{t-Bu}$	319	78,0

Die Aktivität ist definiert als Anzahl der umgesetzten Propenmoleküle pro Katalysatormolekül und pro Sekunde. Die hier angegebenen Aktivitäten bei -45°C liegen im Bereich enzymatischer Aktivitäten bei physiologischen Temperaturen. (Aktivität von β -Galactosidase=210). Mit einem Mol des aktivsten Katalysators ließen sich in 30 min 24,1 t Propen dimerisieren!

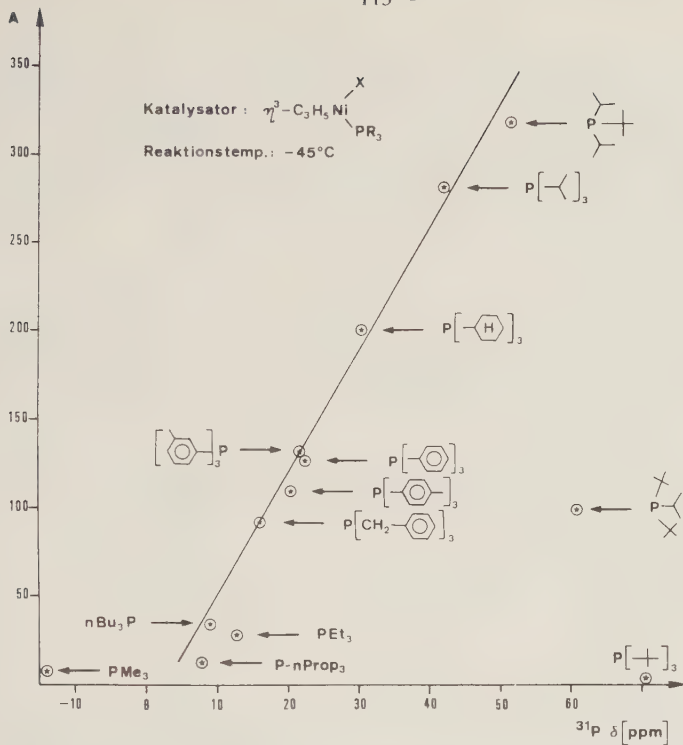
Weiterhin wurde gefunden, daß die aktivsten Katalysatoren gleichzeitig auch die selektivsten im Bezug auf das hochverzweigte Dimere 2,3-Dimethylbuten-1 sind.

B. Die Aktivität der Katalysatoren fällt in Abhängigkeit der Zeit exponentiell ab, um nach einer gewissen Reaktionsdauer konstant zu bleiben. Für den mit $P(i\text{-Pr})_2t\text{-Bu}$ modifizierten Katalysator wurden bei -45°C nach insgesamt 150 Sekunden Reaktionszeit eine Aktivität von 1170 gemessen. Die gefundene Zeitabhängigkeit ist wahrscheinlich auf eine Produktinhibierung zurückzuführen. Ähnlich wie es Bogdanovic bei der Dimerisation von Cycloocten nachweisen konnte, reagiert auch hier ein Produktolefin mit der katalytisch aktiven Spezies zu einem inaktiven Komplex, aus dem der Katalysator erst wieder gebildet werden muß. Nach dem Erreichen einer gewissen Produktkonzentration liegt zwischen inaktiver und aktiver Spezies ein Gleichgewicht vor, und die Aktivität bleibt konstant relativ niedrig.



C. Bei dem Versuch, die Aktivität als Funktion einer Größe darzustellen, die in der Lage ist, die entscheidende Struktur des Katalysators zu charakterisieren, wurde eine nahezu lineare Abhängigkeit der Aktivitäten von der ^{31}P -NMR chemischen Verschiebung der komplexierten Phosphane gefunden.

Drei extreme Vertreter der Variationsreihe passen sich aus unterschiedlichen Gründen nicht in die lineare Funktion ein :



*Der mit $\text{P}(\text{Me})_3$ modifizierte Komplex disproportioniert in eine phosphanfreie, schwach aktive und in eine nicht aktive Spezies.

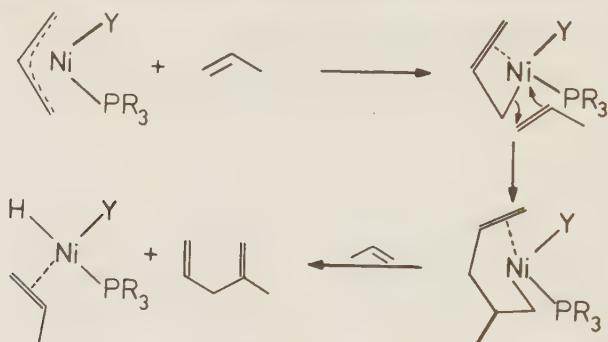
*Das $\text{P}(\text{-t-Bu})_3$ dissoziiert im Verlauf der Katalyse wegen sterischer Hinderung ab, so daß auch hier nur der schwach aktive Komplex katalysiert.

*Das P(t-Bu)₂i-Pr bewirkt, wie man anhand der Produktsteuerung zeigen kann, aufgrund seiner Struktur, daß der Katalysator im ersten Reaktionsschritt im Sinne von Ni --> C₁ statt wie bei den restlichen Vertretern der Variationsreihe Ni --> C₂ addiert.

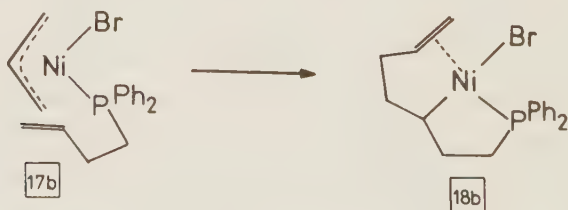
Zusätzliche Korrelationsversuche, z.B. mit der Taftkonstanten-Summe der Phosphansubstituenten oder mit dem Kegelwinkel der Phosphane nach Tolman, ergaben in diesem Zusammenhang, daß die Aktivität hauptsächlich eine Funktion der sterischen Charakteristik der Phosphanliganden, insbesondere der Anzahl der β -C-Atome ihrer Substituenten ist. Die drastische Erhöhung der Aktivität beim

Übergang zu nichtaromatischen Phosphanen mit sechs bzw. sieben β -C-Atomen, sowie der Zusammenhang zwischen Aktivität und Selektivität deutet auf eine Erhöhung der Aktivierungsentropie für eine ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$) der beiden im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt möglichen Insertionsrichtungen.

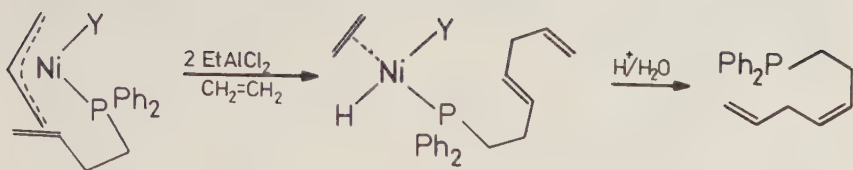
D. Wie Bogdanovic schon für die katalytische Dimerisation von Cycloocten fand, besteht auch bei der Propendimerisation die Startreaktion der Katalyse aus der Ablösung der η^3 -gebundenen Allylgruppe in Form eines Diens.



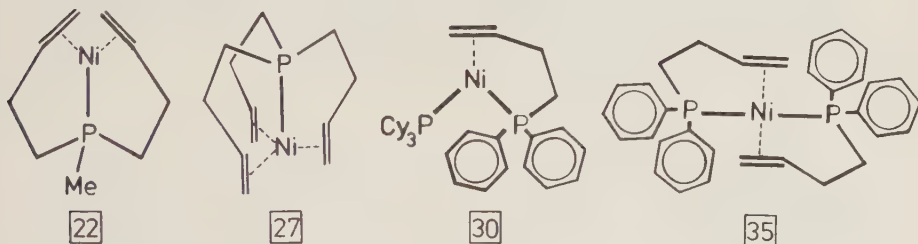
Eine Modellreaktion für den Katalysestart wurde in der intramolekularen Verknüpfung der Allylgruppe mit dem But-3-enylrest des Diphenylbut-3-enylphosphans gefunden :



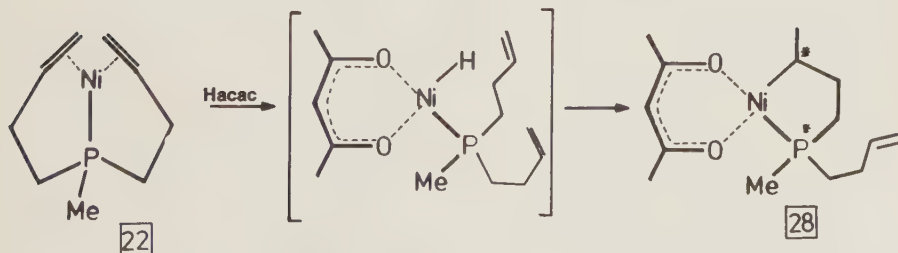
Setzte man als Katalysator einer Ethendimerisation das $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PPh}_2$ ein, so ließ sich nach Abbruch der Reaktion das Hepta-3.6-dienyl(diphenyl)phosphan isolieren.



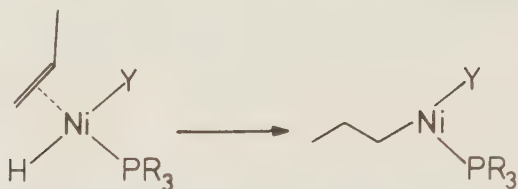
E. Es konnten vier neue Nickelkomplexe mit chelatisierenden Phosphanliganden synthetisiert werden.



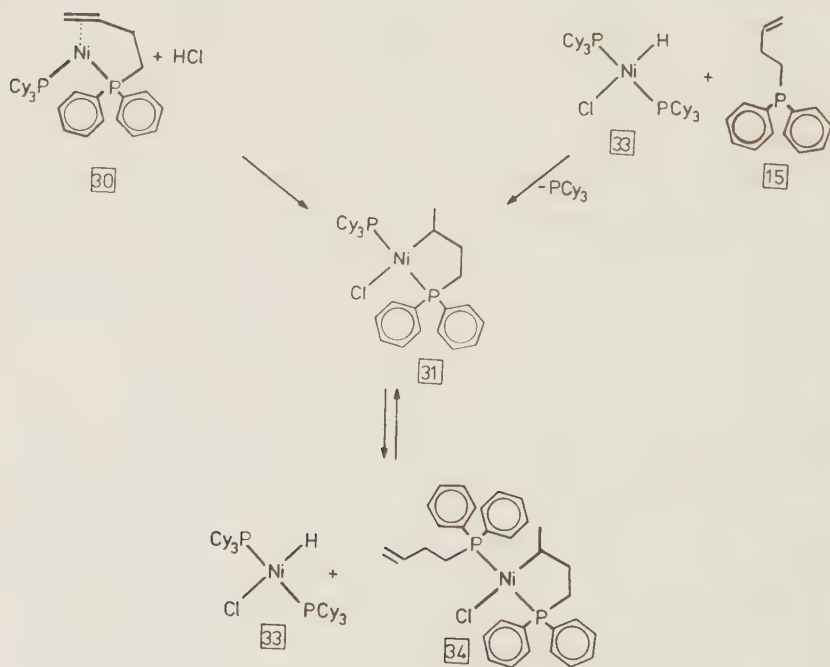
Die Umsetzung dieser Komplexe mit protischen Verbindungen führen über ein intermediär auftretendes Hydrid als Produkt einer oxidativen Addition und anschließender Olefininsertion in die Ni-H Bindung zu einem Nickelaufnringssystem.



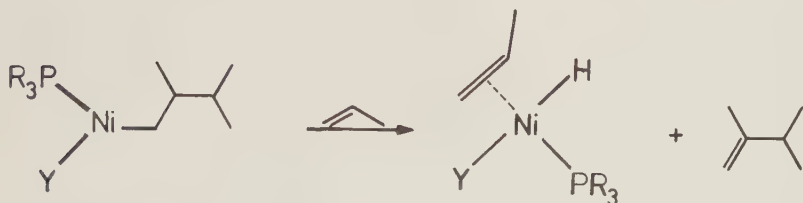
Diese Reaktion kann als Modell der für den Katalysemechanismus formulierten Nickel-Hydrid-Stufe dienen.



Daß die Umsetzungen der Butenylphosphannickel-Komplexe mit protischen Verbindungen tatsächlich über ein intermediäres Hydrid verlaufen, legt die Umsetzung eines isolierten Nickel-Hydrids [33] mit $\text{P}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ nahe :



Die anschließend bei RT erfolgende Disproportionierung des Nickelafünfrings zeigt, daß die Insertion des Olefins in die Ni-H Bindung reversibel ist. Diese Tatsache spiegelt genau die Erfordernisse bei der Ni(II) katalysierten Propendimerisation wieder, da die Ablösung des gebildeten Produkts durch eine β -H-Eliminierung geschieht.



EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Analytische Methoden

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe in Mülheim-Ruhr durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in unter Argon abgeschmolzenen Glaskapillaren an einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur Büchi SMP-20 gemessen und sind nicht korrigiert.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen an einem Bruker WH 400-FT-Gerät bei 400.1 MHz, an einem Bruker AM 200 bei 200.1 MHz oder an einem Bruker WP 80 bei 80 MHz gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS als internen Standard.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden in 10 mm Röhrchen an einem Bruker WM 300 bei 75.4 MHz oder in 12 mm Röhrchen an einem Varian XL 100 bei 25.1 MHz aufgenommen, wobei sich die chemischen Verschiebungen ebenfalls auf TMS als internen Standard beziehen.

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden an einem Bruker WP 80 bei 32.4 MHz gemessen, die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf H_3PO_4 als externen Standard.

Die ^{61}Ni - und die ^{27}Al -NMR-Spektren wurden in 10 mm Röhrchen auf einem Bruker WM 400 bei 35.8 bzw 104.3 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf $\text{Ni}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4$ bzw $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_3$ als externe Standards.

Die IR-Spektren wurden entweder von Nujolsuspensionen oder von unter Argon präparierten KBr-Preßlingen mittels eines 7199 FT-IR-Spektrometers der Firma

Nicolet angefertigt.

Die Elektronenstoßmassenspektren wurden bei 70 eV mit den Varian MAT Geräten

311A und CH7A gemessen. GC/MS-Kopplungen wurden mit einem an ein Varian CH7 A MS-Gerät angeschlossenen Perkin-Elmer GC F22 Chromatographen durchgeführt.

Die Gaschromatogramme der Propenoligomeren wurden mit einem Gerät vom Typ Carlo Erba 4100, ausgerüstet mit einer Glaskapillarsäule mit Polysiloxan als stationärer Phase aufgenommen. Die Messung von phosphor- Substanzen erfolgte durch den Chromatographen Sichromat I der Firma Siemens, wobei mit Methylphenylsiloxan beschickte Kapillarsäulen Verwendung fanden. Als Trägergase dienten H_2 (im Falle der Kohlenwasserstoffe) oder He (für die P-haltigen Verbindungen).

7.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Der überwiegende Teil der in der vorliegenden Arbeit untersuchten metallorganischen Verbindungen ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurde für sämtliche Operationen Argon als Schutzgas verwendet.

Pentan, Tetrahydrofuran, Diethylether und Toluol wurden über CaH_2 vorgetrocknet und anschließend über $NaAl(C_2H_5)_4$ abdestilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden entweder über Na/K-Legierung ($[D_8]$ -THF) oder über Molsieb (4Å) ($[D_8]$ -Toluol; $[D_6]$ -Benzol) getrocknet und abkondensiert.

Der handelsübliche 99.9%ige Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid konnten ohne weitere Reinigung eingesetzt werden, während Stickstoff und Ethen noch mit $NaAl(C_2H_5)_4$ getrocknet wurden. Die metallorganischen Ausgangsverbindungen $Ni(COD)_2^{70}$, $NiCDT^{70}$, $(\eta^3-C_3H_5)NiBr^{97}$ und $\{[(C_6H_{11})_3]Pt_2Ni\}_2N_2^{98}$ wurden

nach Literaturvorschriften synthetisiert. $(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{NiBr}$ war im Hause vorhanden.

Zur Darstellung einer etherischen HCl-Lösung wurde das bei der Reaktion von konzentrierter Schwefelsäure mit NaCl der Qualität p.a. entstehende und über CaCl_2 getrocknete HCl-Gas in Diethylether eingeleitet.

7.3 Die Phosphane

$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{P}(\text{m-Tolyl})_3$, $\text{P}(\text{p-Tolyl})_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2(\text{t-C}_4\text{H}_9)$ und $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ waren im Hause vorhanden.

$\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{o-Cl-phenyl})_3$, $\text{P}(\text{m-Cl-phenyl})_3$ und $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ wurden von der Firma Ventron bezogen.

Tribut-3-enyl-⁶³⁾ und But-3-enyldiphenylphosphan⁶³⁾ sowie $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{i-C}_3\text{H}_7)$ ⁹⁹⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

7.3.1 Darstellung von Dibut-3-enylmethylphosphan [39]

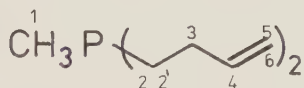
Innerhalb von 3 h wurden 54.2 g (0.46 mol) Methyldichlorphosphan, gelöst in 50 ml Et_2O zu 350 ml einer Grignardlösung getropft, die vorher aus 24.7 g Mg-Spänen (1 mol) und 124.6 g (0.92 mol) 4-Brombuten(1) frisch hergestellt worden war. Nach vollendeter Zugabe setzte sich von der hellgelben Lösung ein grauer Feststoff ab. Diese Reaktionsmischung wurde langsam mit 500 ml eiskalter gesättigter NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Nachdem man die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen und 12 h über Molsieb (4Å) getrocknet hatte, wurde das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und der Rückstand unter Vakuum über eine 15 cm Vigreuxkolonne destilliert. Nach Abnahme eines Vorlaufs destillierten 61 g (86 % d.Th.) des Phosphans [39] bei 62-65°C/1mbar über.

Charakterisierung

MG: 156,2

Summenformel : $C_9H_{17}P$

Dichte : $d^{20}=0,85 \text{ g/cm}^3$



39

1H -NMR(200 MHz, C_6D_6 , $27^\circ C$)

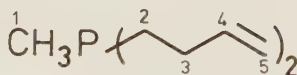
Kern	ppm	M	Int	$J_{(HH)}$	[Hz]	$J_{(HP)}$	[Hz]
1	0.77	d	3	$J_{2,12}$	13.4	J_{1P}	2.8
2	1.34	m	2	$J_{2,3}$	8.1	J_{2P}	1.0
2'	1.19	m	2	$J_{3,4}$	6.5	J_{12P}	1.5
3	2.05	m	4	$J_{3,5}$	-1.3	J_{5P}	0.7
4	5.79	m	2	$J_{3,6}$	-1.6		
5	5.00	m	2	$J_{4,5}$	10.1		
6	4.94	m	2	$J_{4,6}$	17.1		
				$J_{5,6}$	1.9		

^{31}P -NMR(32 MHz, C_6D_6 , 38°C)

$\delta = -42.0 \text{ ppm}$

^{13}C -NMR(75.5 MHz, d-Toluol, 40°C)

Kern	ppm	M	$J_{(\text{CH})}[\text{Hz}]$	$J_{(\text{PC})}[\text{Hz}]$
1	11.7	q	127	17.5
2	30.5	t	127	14.7
3	29.7	t	127	13.4
4	139.6	d	152	11.2
5	114.2	t	156	-



7.3.2 Darstellung von But-3-enyl-dimethylphosphan [40]

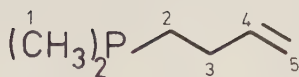
[40] wurde in analoger Reaktion zu [39] gewonnen. Ausgehend von 11.8 g (0,12 mol) Dimethylchlorphosphan erhielt man nach Umsetzung mit der entsprechenden Grignardverbindung das reine Phosphan [40] durch Vakuumdestillation bei $60^\circ\text{C}/60\text{mbar}$ in 83%iger Ausbeute.

Charakterisierung

MG : 116.2

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{P}$

Dichte : $d^{20} = 0.77 \text{ g/cm}^3$



40

^{31}P -NMR(32 MHz, d-Toluol, 38°C)

$\delta = -53.0 \text{ ppm}$

^{13}C -NMR(25.1 MHz, d-Toluol, 40°C)

Kern	ppm	M	$J_{(\text{PC})}$ [Hz]
1	14.1	q	15.2
2	31.9	t	12.1
3	30.4	t	14.7
4	139.5	d	11.5
5	114.2	t	-, -

7.4 Allgemeine Darstellung der Addukte von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}$ mit tertiären Phosphanen

Die Komplexe sind teilweise in der Literatur^{8,9)} beschrieben und in der Regel leicht zugänglich. Sie fallen in verhältnismäßig reiner Form an, sodaß aufwendige

Reinigungsoperationen unterbleiben können. Die Charakterisierung erfolgte mit der ^{31}P -NMR, der Elementaranalyse und in einigen Fällen zusätzlich mit der ^1H -NMR.

Die Komplexe wurden für die Katalyse als geeignet befunden, wenn die ^{31}P -NMR-Spektren nur ein scharfes Signal zeigten und die Abweichungen von den Sollwerten der Elementaranalyse 0.5% nicht überschritten.

Beispiel : Darstellung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 5.3 g (29.5 mmol) $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$ in 40 ml Et_2O wurden innerhalb von 30 min 5.2 g (32.5 mmol) $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$, ebenfalls gelöst in 40 ml Et_2O , zugetropft. 30 min nach vollendeter Zugabe fiel ein feiner hellbrauner Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation deponierte man die dunkelbraune Reaktionsmischung über Nacht bei -78°C . Das Produkt wurde dann bei der gleichen Temperatur über eine D4-Fritte abgesaugt, mit kaltem Pentan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute : 9.0 g (18.6 mmol) Addukt (86,5% d.Th.)

Charakterisierung :

MG: 339,9

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{BrNiP}$

Elementaranalyse :	C	H	Br	Ni	P
berechnet	42,40	7,71	23,51	17,27	9,11
gefunden	42,34	7,79	23,36	17,34	9,21

^{31}P -NMR (32 MHz, d-Toluol, 38°C)

$$\delta = 42.4 \text{ ppm}$$

^1H -NMR (200 MHz, d-Toluol, 38°C)

Kern	ppm	M	Int	Kopplungen [Hz]
------	-----	---	-----	-----------------

1	4.76	m	1	$J_{(12)} \approx J_{(13)} \approx 6.9$
---	------	---	---	---

2	4.11	m	1	
---	------	---	---	--

3	2.49	m(br)	1	
---	------	-------	---	--

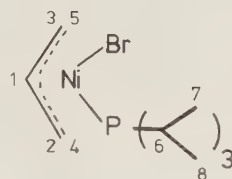
4	1.34	d	1	$J_{(14)} \approx 13.1$
---	------	---	---	-------------------------

5	2.89	dd	1	$J_{(15)} \approx 14.2 / J_{(5P)} = 4.9$
---	------	----	---	--

6	2.02	m	3	$J_{(67)} \approx J_{(68)} \approx 7.3$
---	------	---	---	---

7	1.08	m	9	$J_{(6P)} = 9.7$
---	------	---	---	------------------

8	1.03	m	9	$J_{(7P)} \approx J_{(8P)} \approx 13.4$
---	------	---	---	--



7.5 Darstellung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ [41]

Zu einer -30°C kalten Lösung von 3.2 g (17.8 mmol) $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}$ in 30 ml Toluol wurden innerhalb von 90 min 4.3 g (21.4 mmol) $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$, gelöst in 30 ml Toluol, zugetropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde noch weitere 2 h bei der gleichen Temperatur gerührt, um danach die Reaktionsmischung mit 50 ml einer aus gleichen Anteilen von Pentan und Ether bestehenden Lösung zu versetzen. Nach dreiwöchiger Lagerung bei -30°C fiel das Produkt in Form

feiner, burgunderroter Kristalle an, die bei -78°C über eine D4-Kühlmantelfritte abgesaugt, mit kaltem Pentan gewaschen und bei -30°C in HV getrocknet wurden.

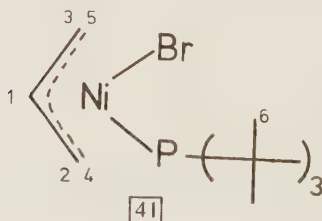
Ausbeute : 4.3 g (10 mmol) Addukt (63% d.Th.)

Charakterisierung

MG: 382.0

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{BrNiP}$

Elementaranalyse :	C	H	Br	Ni	P
berechnet	47,16	8,44	20,92	15,37	8,11
gefunden	46,97	8,55	20,79	15,47	8,23



^{31}P -NMR (32 MHz, d-Toluol, -30°C)

$\delta = 70.6 \text{ ppm}$

¹H-NMR (200 MHz, d-Toluol, -30°C)

Kern	ppm	M	Int	
1	5.38	m	1	
2	3.5	m(br)	1	
3	2.3	m(br)	1	
4	verdeckt			
5	verdeckt			
6	1.53	s	27	$J_{(PH)} = 10 \text{ Hz}$

7.6 Propendimerisation

7.6.1 Allgemeines

Die nachfolgende, ausführliche experimentelle Beschreibung der katalytischen Propendimerisation wird durch die schwierige Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erfordert. Kleinste Änderungen der Standardvorschrift können bei den verwendeten Katalysatorkonzentrationen im Mikromolbereich große Abweichungen im Resultat zur Folge haben.

7.6.2 Lösungsmittel

Das ausschließlich von der Fa. Fluka, Qualität p.a., eingesetzte Chlorbenzol wurde mindestens eine Woche über Molsieb (4 Å) aufbewahrt und anschließend zur weiteren Reinigung zweimal über eine 25 cm lange Vigreuxkolonne unter Argon

destilliert. Die gleichbleibende Qualität bestätigte die gaschromatographische Analyse des Lösungsmittels.

7.6.3 Gase

Das speziell für die Katalyse verwendete Argon wurde zum Trocknen durch eine mit Natriumaluminiumtetraethyl beschickte 1 m lange Säule geleitet.

Die Fa. Messer-Griesheim lieferte das Propen der Qualität 99.5 in 30 l Gasflaschen. Das Olefin wurde wie das Argon zur zusätzlichen Reinigung ebenfalls über $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ geleitet. Die Reinheit des Gases wurde durch gaschromatographische Analysen bestätigt.

7.6.4. Aluminiumorganische Verbindungen

Als aluminiumorganische Komponente des Katalysators wurde das $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ der Fa. Schering verwendet. Es mußte, um Spuren oxidativer Verunreinigungen zu beseitigen, über eine 25 cm Vigreuxkolonne im Vakuum destilliert werden. ^{27}Al -NMR Messungen zeigten jedoch, daß sowohl im Rückstand, als auch im Destillat immer kleine Mengen (ca 5 -10 %) AlCl_3 als Verunreinigung auftraten.

7.6.5. Standardvorschrift zur katalytischen Propendimerisation

Im Argonstrom wurden zunächst aus einer 500 ml Vorratsampulle 90 ml Chlorbenzol in die sorgfältig ausgeheizte und viermal mit Argon gespülte Apparatur gegeben. Sofort anschließend versetzte man das Lösungsmittel mit 0,5 ml $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Das so vorbereitete Reaktionsgefäß wurde mit einem Argonvorbei-

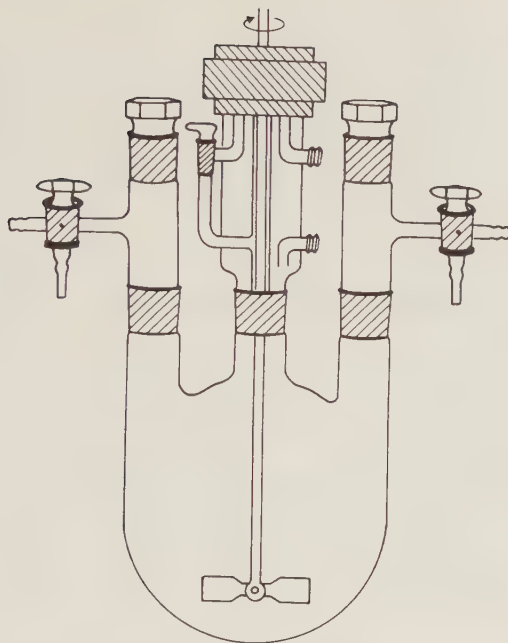


Abb.30 : Reaktionsgefäß zur katalytischen Propendimerisation

leiter ausgerüstet und in ein -78°C kaltes Aceton/Trockeneisbad abgesenkt. Unter Rühren wurde dann innerhalb von 20 -30 min Propen einkondensiert, bis der Flüssigkeitsspiegel im Kolben die vorher bestimmte 300 g-Marke erreicht hatte. Nach Wegnahme des Kühlbades wurde wiederum im Argongegenstrom ein Thermometerstutzen mit Tieftemperaturthermometer aufgesetzt. Nachdem die Temperatur der Propenlösung -45°C erreicht hatte, spritzte man die gewünschte, in Chlorbenzol gelöste Menge an $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3$ ein und stellte nach Verschluss der Apparatur die Rührgeschwindigkeit auf eine festgelegte, höchstmögliche Marke ein.

Da die Propendimerisation exotherm verläuft, wurden je nach Katalysatoraktivität erhebliche Mengen an Wärme freigesetzt. Die Temperatur der Lösung ließ sich aber durch ständige Variation der Eintauchtiefe des Reaktionskolbens in das

Kühlbad auf $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ konstant halten.

Nach Ablauf der gewünschten Reaktionszeit wurde der Katalysator durch Einleiten von Ammoniak in die Lösung zerstört. Den Rühraufsatz des Reaktionskolbens ersetzte man dann durch einen auf -30 bis -40°C eingestellten Rückflußkühler. So konnte, wie massenspektroskopische Gasanalysen zeigten, bei magnetischer Rührung das überschüssige Propen ohne einen Verlust an Reaktionsprodukten abgeblasen werden. Nachdem der Kolbeninhalt sich nach 90 -120 min auf RT erwärmt hatte, wurde das Produkt ausgewogen, filtriert und eine gaschromatographische Analyse mit eingewogenem n-Heptan als innerem Standard angefertigt. Dieses Verfahren hat sich als das einfachste herausgestellt. In Vorversuchen wurde zunächst das Reaktionsprodukt abkondensiert und sowohl vom Kondensat als auch vom Rückstand ein Gaschromatogramm aufgenommen. Diese Methode ist zeitaufwendiger als die zuvor beschriebene, liefert aber identische Resultate.

7.6.6 Ergebnisse der nach der Standardvorschrift (Kap. 7.6.5) durchgeführten Katalysen

Die im folgenden aufgeführten Ergebnisse sind nach der Standardvorschrift erhalten worden. Die angegebenen Aktivitäten und prozentualen Isomerenverteilungen sind Mittelwerte aus mindestens drei, in allen Versuchsparametern identischen Katalysen. Zur Mittelwertbildung wurden nur Ergebnisse verwendet, die eine maximal fünfprozentige Abweichung von ihrem errechneten Mittel aufwiesen.

Die Aktivität ist definiert als Anzahl der umgesetzten Propenmoleküle pro Katalysatormolekül und Sekunde.

Tab. 12 : Isomerenverteilung und Aktivität (Rkzeit 30 min, Rktemp. -45°C) in Abhängigkeit der Phosphate

Produkt	P(Me) ₃	P(Et) ₃	P(n-Prop) ₃	P(n-But) ₃	P(Et) ₂ Ph	PEt(Ph) ₂	PPh ₃	P(m-Tolyl) ₃	P(p-Tolyl) ₃
4-Me-Penten-1	1,2	1,7	3,7	3,0	3,6	0,7	0,6	0,5	0,6
4-Me-Penten-2-cis	8,4	13,7	26,5	26,1	23,8	5,8	4,1	3,9	5,4
4-Me-Penten-2-trans	61,1	27,9	14,7	26,4	21,7	42,8	29,4	30,9	24,6
2-Me-Penten-1	2,8	10,4	14,2	10,2	14,6	8,3	10,7	11,3	10,7
2-Me-Penten-2	5,1	16,7	8,9	7,4	12,4	18,7	31,2	26,8	33,6
Σ-Me-Pentene	78,6	70,4	68,0	73,1	76,1	76,3	76,0	73,4	75,0
Hexen-2-cis	2,4	0,9	1,5	1,0	2,5	2,0	2,0	2,1	2,4
Hexen-2-trans	14,3	5,3	5,3	4,8	9,4	13,2	13,3	14,5	13,5
Hexen-3	1,9	1,3	1,1	1,1	1,8	3,5	3,6	3,9	3,0
Σ-Hexene	18,6	7,5	8,0	6,9	13,7	18,7	18,9	20,5	18,7
2,3-DiMe-Buten-1	2,7	20,9	23,3	19,6	9,4	4,1	4,6	5,0	5,1
2,3-DiMe-Buten-2	0,1	0,5	0,4	0,2	0,4	0,2	0,1	0,1	0,2
Σ-2,3-DiMe-Butene	2,8	21,4	23,7	19,8	9,8	4,3	4,7	5,1	5,3
Σ-höhere Oligom.	-,-	0,3	0,3	0,2	0,1	0,4	0,4	0,7	0,6
Σ-isomernisierte Prod.	7,1	18,5	10,4	8,7	14,6	22,4	34,9	30,8	36,7
Aktivität	9	24	12	35	25	75	128	132	112

Tab.12(Fortsetzung) : Isomerenverteilung und Aktivität (Rkzeit 30 min, Rktemp.: -45°C) in Abhängigkeit der Phosphane

Produkt	p(Benz) ₃	P(m-Cl-Phenyl) ₃	P(p-Cl-Phenyl) ₃	P(Cy) ₃	P(i-Prop) ₃	P(t-But) ₃	P(i-Prop) ₂ t-But	P(t-But) ₂ i-Prop
4-Me-Penten-1	8,5	6,4	2,7	15,5	15,8	6,8	4,7	0,2
4-Me-Penten-2-cis	29,5	8,3	12,2	1,7	3,8	3,5	0,6	0,1
4-Me-Penten-2-trans	6,1	55,5	51,3	0,2	0,3	60,6	2,7	0,4
2-Me-Penten-1	22,0	4,2	6,0	4,4	5,9	3,5	4,6	67,0
2-Me-Penten-2	1,0	3,5	4,0	0,2	0,1	2,4	0,2	0,1
Σ-Me-Pentene	67,1	77,9	76,2	27,0	25,8	76,8	12,8	67,7
Hexen-2-cis	2,6	4,1	2,9	0,4	0,6	3,1	0,1	0,1
Hexen-2-trans	4,8	13,3	13,7	0,1	0,1	13,8	0,1	0,1
Hexen-3	0,4	0,8	1,5	-,-	-,-	0,7	-,-	-,-
Σ-Hexene	7,8	18,2	18,1	0,5	0,7	17,6	0,2	0,2
2,3-DiMe-Buten-1	23,4	2,9	5,2	74,5	69,7	4,1	77,0	20,2
2,3-DiMe-Buten-2	-,-	-,-	0,1	-,-	-,-	0,1	1,0	-,-
Σ-2,3-DiMe-Butene	23,4	2,9	5,3	74,5	69,7	4,2	78,0	20,2
Σ-höhere Oligom.	1,5	1,0	0,3	3,0	3,4	1,2	8,8	11,8
Σ-isomernisierte Prod.	1,4	4,3	5,5	0,2	0,1	3,2	0,4	0,1
Aktivität	92	5	15	220	283	3	319	100

Tab.13 : Isomerenverteilung und Aktivität (Rkzeit 10 min, Rktemp. -45°C) für $(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{i-Pr})_3$ und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{i-Pr})_3$

Produkt	$(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{i-Pr})_3$	$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{i-Pr})_3$
4-Me-Penten-1	13,2	15,5
4-Me-Penten-2-cis	5,1	2,8
4-Me-Penten-2-trans	0,5	0,2
2-Me-Penten-1	7,2	5,3
2-Me-Penten-2	0,1	0,1
Σ-Me-Pentene	26,1	23,9
Hexen-2-cis	0,6	0,6
Hexen-2-trans	0,1	0,1
Hexen-3	-,-	-,-
Σ-Hexene	0,7	0,7
2,3-DiMe-Buten-1	64,5	71,9
2,3-DiMe-Buten-2	-,-	-,-
Σ-2,3-DiMe-Butene	64,5	71,9
Σ -höhere Oligom.	8,8	3,4
Σ -isomisierte Prod.	0,1	0,1
Aktivität	401	410

7.7 Versuche zur Ablösung der Allylgruppe

7.7.1 Umsetzung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}$ mit But-3-enyldiphenylphosphan

Zu einer -30°C kalten Lösung von 1.43 g (7.9 mmol) $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}$ in 30 ml Et_2O wurden tropfenweise 1.9 ml (7.9 mmol) des Phosphans zupipettiert. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei nicht. Der Ansatz wurde auf RT erwärmt und über Nacht bei der gleichen Temperatur gerührt. Dabei fiel ein feiner, rotbrauner Feststoff an, der über eine D4-Fritte abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im HV getrocknet wurde. Die isolierte Substanz war in Toluol nur mäßig, in THF gut löslich.

Ausbeute : 2.1 g entsprechend 64% d.Th.

Charakterisierung

Mg : 420.2

Summenformel : $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BrNiP}$

Elementaranalyse :	C	H	Br	Ni	P
berechnet	61,64	6,13	15,19	11,16	5,89
gefunden	61,47	6,24	15,28	11,17	5,76

MS : Molekülpeak 314, 100%-Peak 281

^{31}P -NMR(32 MHz, d-THF, 38°C)

$\delta = 13.2$ ppm (40%)

$\delta = 37.5$ ppm (60%)

IR (KBr) : keine nichtkoordinierten C=C- Bindungen detektierbar.

eventuell vorhandene koordinierte C=C-Bindungen werden von den Signalen der Phenylgruppen verdeckt

Das Lösungsmittel des Filtrats wurde weitgehend abgezogen, bis ein zähes, braunes Öl zurückblieb, das dann in 20 ml Toluol aufgenommen und mit 10 ml 5N H₂SO₄ versetzt wurde. Diesen Ansatz ließ man bei 60°C 2 h intensiv rühren, bis in der nun farblosen organischen Phase mit Diacetyldioxim kein Nickel mehr nachzuweisen war. Die abgetrennte Toluolphase wurde dann mit NaHCO₃-Lösung und Wasser neutral gewaschen, auf 10 ml eingengt und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet, so daß eine gaschromatographische Analyse angefertigt werden konnte.

GC :

Im wesentlichen weist das Chromatogramm 2 Signalgruppen mit jeweils 2 bzw 3 Peaks auf, die einzeln massenspektroskopisch untersucht wurden :

Gruppe	Ret.zeit	%	MG	Substanz
1	11,97	26,5	256	Ph ₂ P(O)C ₄ H ₇
1	12,11	9,6	258	Ph ₂ P(O)C ₄ H ₉
2	14,74	17,0	298	Ph ₂ P(O)C ₇ H ₁₃ ^(X)
2	14,93	27,4	298	Ph ₂ P(O)C ₇ H ₁₃ ^(X)
2	14,99	14,0	298	Ph ₂ P(O)C ₇ H ₁₃ ^(X)

^(X) Eine Entscheidung über die Lage der Doppelbindung in der C-7 Kette, oder über eine eventuelle Ringbildung konnte auf der Grundlage der Massenspektren

nicht getroffen werden.

Der zuvor isolierte rotbraune Feststoff wurde auf die gleiche Weise hydrolysiert und aufgearbeitet. Das unter identischen Bedingungen wie die oben beschriebene Analyse gemessene Gaschromatogramm zeigt als Hauptanteil (82,5%) wieder die Peakgruppe 2. Hier ist also auch das Diphenylphosphinoxid mit einer einfach ungesättigten C-7 Kette als Hauptprodukt nachweisbar.

Das Butenyl- bzw das Butyldiphenylphosphan oder deren Oxidationsprodukte wurden nicht gefunden.

7.7.2 Umsetzung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}$ mit But-3-enyldiphenylphosphan und Ethylaluminiumdichlorid

1.0 ml (4.2 mmol) des Phosphans pipettierte man tropfenweise zu einer -30°C kalten Lösung aus 750 mg (4.2 mmol) $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}$ in 30 ml Toluol. Anschließend wurde der Ansatz ebenfalls bei -30°C mit 1 ml (8,4 mmol) EtAlCl_2 versetzt, wobei die Farbe der Reaktionsmischung von dunkelbraun nach orange umschlug. Danach ließ man die Lösung auf RT erwärmen wobei die ursprüngliche, dunkelbraune Farbe wieder auftrat.

Der auf 20 ml Volumen eingeengte Ansatz wurde dann in der Kälte langsam mit gesättigter NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Die abgetrennte und neutral gewaschene organische Phase ließ man anschließend bei 60°C mit 10 ml 5N H_2SO_4 rühren. Die Aufarbeitung wurde analog zu dem vorhergehend beschriebenen Versuch durchgeführt.

Die gaschromatographische Analyse lieferte folgendes Ergebnis : Im wesentlichen ließen sich vier Peakgruppen erkennen, die massenspektroskopisch eingehender untersucht wurden :

Gruppe	Ret.zeit	%	MG	Substanz
1	7,94	1,2	282	$\text{Ph}_2\text{PC}_7\text{H}_{13}$
2	9,93	17,4	318	$\text{Ph}_2\text{PC}_7\text{H}_{12}\text{Cl}$
3	10,43	5,3	298	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_{13}$
3	10,62	15,9	298	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_{13}$
3	10,69	9,2	298	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_{13}$
4	12,41	33,4	334	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}$

7.7.3 Katalytische Oligomerisation von Ethen mit dem System

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}/\text{But-3-enyldiphenylphosphan}/\text{EtAlCl}_2$ als

Katalysator; Aufarbeitung des Katalysatorrückstandes

Zu einer Lösung von 180 mg (1 mmol) $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}$ in 30 ml Chlorbenzol gab man 240 mg (1 mmol) unverdünntes Phosphan und leitete in die auf -40°C gekühlte Lösung nach Zugabe von 380 mg (3 mmol) EtAlCl_2 10 min einen lebhaften Ethenstrom ein. Anschließend wurde die Katalyse mit 1 ml flüssigem NH_3 abgebrochen. Die leicht flüchtigen Bestandteile des Ansatzes wurden abkondensiert, die zurückbleibende dunkelbraune Lösung von den ausgefallenen aluminiumhaltigen Rückständen abfiltriert und 1 d mit halbkonzentrierter H_2SO_4 gerührt. Die mittlerweile hellbraune organische Phase wurde neutralgewaschen. Beim Trocknen über Molsieb (4 Å) trat nach 4 h vollständige Entfärbung der Ni- und Cl-freien Phase auf. Nach Abziehen des Chlorbenzols nahm man den beigen Rückstand in d-Toluol auf.

^{31}P -NMR(32MHz, d-Toluol)

37°C : $\delta = -16.8$ ppm

-30°C : 5 Signale im Bereich von -17.7 bis -18.5 ppm

GC (in CH_2Cl_2):

Hauptsächlich enthält die Probe vier Phosphorverbindungen, deren weitere Charakterisierung durch massenspektroskopische Untersuchungen vorgenommen wurde.

Gruppe	Ret.zeit	%	MG	Substanz
1	17.21	61.4	242	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$
2	21.06	2.9	280	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ *
3	21.43	20,5	258	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_4\text{H}_9$
4	27.02	6,8	316	?

* Die Positionen der Doppelbindungen wurden nur anhand des Fragmentierungsmusters im Massenspektrum bestimmt.

7.8 Darstellung der (Phosphan)(tricarboxyl)nickel-Komplexe

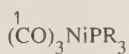
Zu einer Lösung von 1 g (5.8 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 5 ml Toluol gab man eine äquimolare, ebenfalls in 5 ml Toluol gelöste Menge Phosphan. Die Zutropfgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur richtete sich dabei nach der Art des Phosphans. Sterisch weniger anspruchsvolle Verbindungen, wie z.B. $\text{P}(\text{Me})_3$ oder $\text{P}(\text{m-Tolyl})_3$ wurden innerhalb von 60 min bei -30°C zugegeben, während Phosphane mit großen Substituenten wie $\text{P}(\text{t-But})_3$ oder $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ bei RT sofort aus der Pipette zugetropft werden konnten.

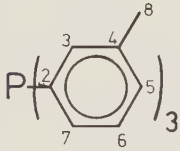
Die entstandenen Nickelkomplexe wurden nicht isoliert, sondern mit Hilfe der ^{13}C , ^{31}P und der ^{61}Ni -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

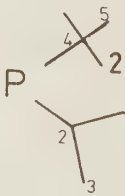
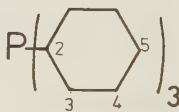
^{13}C -NMR(100 MHz, d-Toluol, 37°C)

^{31}P -NMR(32 MHz, d-Toluol, 38°C)

^{61}Ni -NMR(35 MHz, d-Toluol, 37°C)



^{13}C				^{31}P	^{61}Ni			Phosphan
Kern	ppm	m	$J_{(\text{PC})}[\text{Hz}]$	ppm	ppm	$J_{(\text{NiP})}[\text{Hz}]$		
1	197.2	s	-	-21.7	-9.0	238		$\text{P}(\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3)_3$
2	18.9	q	22					
1	196.7	s	-	30.7	-6.8	236		
2	136.2	s	34					
3	134.0	d	14.5					
4	138.5	s	9.5					
5	130.9	d	-					
6	128.6	d	-					
7	130.6	d	13					
8	21.2	q	-					

¹³ C				³¹ P		⁶¹ Ni		Phosphan
Kern	ppm	m	J _(PC) [Hz]	ppm	ppm	J _(NiP) [Hz]		
1	198.4	s	-	55.4	-75.4	229		
2	24.9	d	15.5					
3	19.7	q	-					
1	198.4	s	-	90.9	31.0	227		
2	37.9	s	-					
3	31.8	q	-					
1	198.2	s	-	78.1	14.7	228		
2	26.7	d	7					
3	23.1	q	-					
4	36.2	s	7					
5	30.7	q	5					
1	198.5	s	-	44.4	-50.5	252		
2	35.2	d	14.3					
3	30.5	t	-					
4	27.8	t	10.3					
5	26.7	t	-					

7.9 Darstellung von (Di- η^2 -but-3-enyl)methylphosphannickel [22]

3.7 g (24.0 mmol) Dibut-3-enylmethylphosphan [33] wurden unverdünnt zu einer -30°C kalten Lösung von 5 g (2,25 mmol) NiCDT in 40 ml Pentan tropfenweise innerhalb von 10 min zugegeben. Dabei schlug die Farbe der Reaktionsmischung gegen Ende der Zugabe von dunkelrot nach hellgrün um. Man entfernte das Kühlbad und ließ die klare Lösung auf RT erwärmen, um den Ansatz anschließend 16 - 24 h bei der gleichen Temperatur zu lagern. Nach 3 - 5 h änderte sich die Farbe langsam und kontinuierlich über orange und dunkelrot nach gelb und schließlich nach olivgrün. Es war möglich die lange Lagerung zur Vervollständigung der Reaktion zu umgehen, indem man die hellgrüne Lösung unter Druck bei RT über eine D4-Fritte absaugte. Das Filtrat wies dann sofort eine rote Farbe auf. Die Zeitersparnis mußte aber mit 20 - 30 % Ausbeuteverlust erkaufte werden.

Nachdem die Lösung ihre endgültige Farbe erreicht hatte, fiel [22] innerhalb eines Zeitraumes von 3 - 6 h in Form von groben, gelbgrünen Kristallen an. Das Produkt durfte in diesem Stadium nicht über eine Fritte abgesaugt und getrocknet werden, da [22] im Vakuum dann zur Polymerisation und Zersetzung neigte. Die Kristalle wurden daher zunächst vom Lösungsmittel befreit und dreimal mit Pentan gewaschen. Zur Reinigung schlämmte man die Substanz anschließend in 50 ml Pentan auf und preßte unter Rühren 0,5 bar Ethen auf das zuvor evakuierte Gefäß. Nach 20 - 30 min ging [22] mit gelbgrüner Farbe nahezu vollständig in Lösung. Nach Filtration über einen D4-Tauchfrittenheber erhielt man eine klare, intensiv gelb gefärbte Lösung, aus der [22] in Form von zitronengelben Kristallen quantitativ ausfiel, wenn man das Pentan und Ethen langsam durch Überleiten von Argon verblies. Das nur noch leicht feuchte Produkt ließ sich dann im HV trocknen.

Ausbeute : 4,5 g (93 %d.Th.)

Charakterisierung

MG : 214,9

Summenformel : $C_9H_{17}NiP$

Elementaranalyse	C	H	Ni	P
berechnet	50,50	7,97	27,32	14,41
gefunden	50,45	7,96	27,38	14,28

MS: Molekülpeak 218 (80%)

Massen charakteristischer Ionen : 370 (10%) entsprechend
 $\{Ni[P(but-3-enyl)_2methyl]_2\}$ (vermutlich durch eine
Disproportionierung während der Verdampfung entstanden)

IR in Nujol : $\nu(C=C)_{\text{komplexiert}} = 1465 \text{ cm}^{-1}$
keine Signale freier C=C-Bindungen

^{31}P -NMR(32 MHz, d-Toluol, -30°C)

5 Resonanzen bei 31.1, 30.4 (zusammen 46%)

28.0 (34%), 24.6 (13%) und 22.4 ppm (7%)

Prüfung auf Löslichkeit :

Lösungsmittel	Löslichkeit
Benzol	gering
Toluol	gering
Dimethylformamid	-
Dimethylsulfoxid	-
Aceton	-
THF	-
Pentan	-
Et ₂ O	-
Essigsäuremethylester	-

Eine Kristallstrukturanalyse konnte nicht durchgeführt werden, da sich die aus einer bei 60°C gesättigten Toluollösung kristallisierten 2 - 3 mm langen Säulen unter dem Polarisationsmikroskop als Mischkristalle zweier verschiedener Isomerer herausstellten.

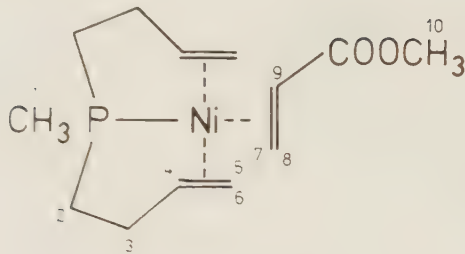
7.10 Chemisches Verhalten von 22

7.10.1 Umsetzung von 22 mit Acrylsäuremethylester

Bei RT gab man zu einer Aufschlämmung von 110 mg ($\text{}$), 5 mmol 22 in 2 ml d-Benzol tropfenweise eine äquimolare Menge Acrylsäuremethylester, wobei der Nickelkomplex mit oranger bis brauner Farbe in Lösung ging.

Durch NMR-spektroskopische Analysen konnte das Reaktionsprodukt der Umsetzung als das (Di- η^2 -but-3-enylmethylphosphan)(η^2 -propensäuremethylester)-

nickel **[23]** identifiziert werden.



[23]

Charakterisierung

³¹P NMR (32 MHz, d-Benzol, 27°C)

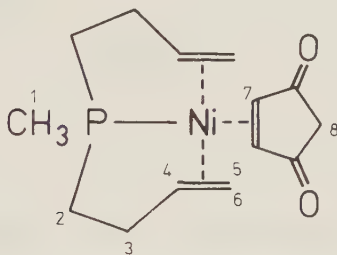
δ = 28.1 ppm

¹H-NMR (200 MHz, d-Benzol, 27°C)

Kern	ppm	M	Int	Kopplung
1	0.88	d	3	J _(PH) = 7.4 Hz
2	1.5	m	4	-, -
3	1.8	m	4	-, -
4	4.91	m	2	-, -
5	4.42	d	2	J ₍₄₅₎ = 9.8 Hz
6	4.22	d	2	J ₍₄₆₎ = 16.2 Hz
7	3.3	dd	1	J ₍₇₉₎ = 12.8 Hz
8	2.72	dd	1	J ₍₈₇₎ = 2.1 Hz
9	3.72	dd	1	J ₍₈₉₎ = 8.9 Hz
10	3.48	s	2	-, -

7.10.2 Umsetzung von **[22]** mit Cyclopenten-3,5-dion

28,5 mg (0,13 mmol) Ni-Komplex löste man unter Erwärmen auf 50°C in 1 ml d-Benzol. Bei RT wurde dann das ebenfalls in d-Benzol gelöste Dion in äquimolarer Menge zugegeben. Dabei erhielt man eine bernsteinfarbene Lösung, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Danach führte die Umsetzung zum (Di- η^2 -but-3-enylmethylphosphan)(η^2 -cyclopenten-3,5-dion)nickel **[24]**



[24]

^{31}P -NMR(32 MHz, d-Benzol, 38°C)

$\delta = 28.1 \text{ ppm} (100 \%)$

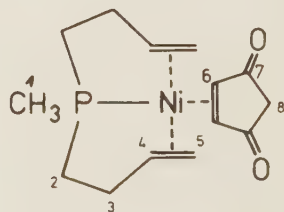
$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, d-Benzol, 27°C)

Kern	ppm	M	Int	Kopplung
1	0.78	d	3	$J_{(\text{PH})} = 8.3 \text{ Hz}$
2	1.46	m	4	-, -
3	1.46	m	4	-, -
4	4.68	m	2	-, -
5	4.31	d	2	$J_{(45)} = 9.7 \text{ Hz}$
6	4.04	d	2	$J_{(46)} = 16.1 \text{ Hz}$
7	4.68	m	2	-, -
8	2.28	s	2	-, -

Um Tieftemperatur- $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen vornehmen zu können, wurde die oben beschriebene Umsetzung in d-Toluol als Lösungsmittel wiederholt.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, d-Toluol, 40°C)

Kern	ppm	M	$J_{(\text{CH})} \text{ [Hz]}$	$J_{(\text{PC})} \text{ [Hz]}$
1	9.5	q	130	21.0
2	31.6	t	130	23.9
3	30.8	t	129	7.9
4	115.4	d(br)	146	-
5	91.4	t(br)	146	-
6	70.0	d	167	-
7	198.7	s	-	-
8	46.7	t	131	-

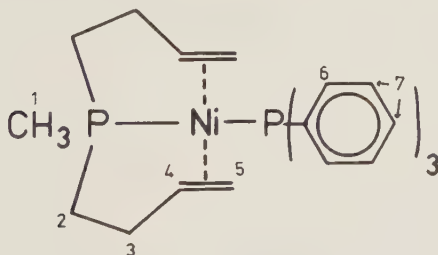


Es wurden noch weitere ^{13}C -NMR-Messungen bei Temperaturen zwischen -100 und $+40^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Signale der olefinischen Kohlenstoffe 4 und 5 erschienen unabhängig von der Meßtemperatur immer breit.

7.10.3 Darstellung von (Di- η^2 -but-3-enylmethylphosphan)(-triphenylphosphan)-nickel **[26]**

Der Nickelkomplex **[22]** wurde in 15 ml Toluol aufgenommen und durch Aufpressen von Ethen (0,4 bar) in Lösung gebracht. Der so erhaltene gelbe, leicht trübe Reaktionsansatz wurde bei -60°C mit einem Tauchfrittenheber klar filtriert und anschließend bei einer Reaktionstemperatur von -30°C mit in 15 ml gelöstem Triphenylphosphan innerhalb von 90 min tropfenweise versetzt.

Nach erfolgter Zugabe ließ man zur Vervollständigung der Reaktion noch 90 min weiterrühren. Bei Lagerung unterhalb von -60°C fielen 370 mg (68% d.Th.) des zitronengelben Feststoffs **[26]** an.



[26]

Charakterisierung

MG: 477,9

Summenformel : $C_{27}H_{32}NiP_2$

MS: Zersetzung, Triphenylphosphan nachweisbar

^{31}P -NMR(32 MHz, d-Toluol, 27°C)

$\delta_A = 39.3$ ppm

$\delta_B = 38.8$ ppm

$J_{(AB)} = 14.4$ Hz

1H -NMR(400 MHz, 27°C, d-Toluol)

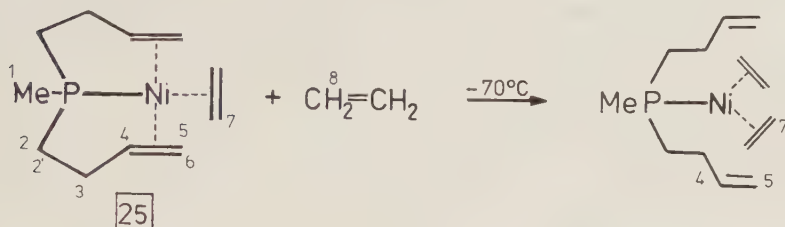
Kern	ppm	M	Int	Kopplung
1	0.89	d	3	$J_{(PH)} = 5.9$ Hz
2	1.8	m	8	-, -
3	3.96	d	2	-, -
4	3.2	m	2	-, -
5	2.72	m	2	-, -
6	7.49	m	2	-, -
7	7.06	m	3	-, -

7.10.4 Umsetzung von **[22]** mit Ethen

0.1 g (0.5 mmol) **[22]** wurden in 2.5 ml d-Toluol aufgeschlämmt. Das Reaktionsgefäß wurde zunächst evakuiert und dann Ethen (0.3 bis 0.5 bar) aufgepresst.

Unter Rühren bei RT ging [22] mit hellgelber Farbe innerhalb von 10 min in Lösung.

Nach den Ergebnisse der ^{31}P - und ^1H -NMR spektroskopischen Untersuchungen liegt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht vor:



^{31}P -NMR(32 MHz, d-Toluol, 38°C)

$\delta = 24.2 \text{ ppm}$

^1H -NMR(80 MHz, 38°C , d-Toluol)

Kern	ppm	M	Int	Kopplung
1	0.89	d	3	$J_{(\text{PH})} = 6.5 \text{ Hz}$
2	1.65	m	8	
3				
4	4.75	m	2	
5	4.25	d	2	$J_{(45)} = 9.5 \text{ Hz}$
6	4.05	m	2	$J_{(46)} = 15.0 \text{ Hz}$
7	4.07	s	6	

¹H-NMR(400 MHz, -80°C, d-Toluol)

Kern	ppm	M	Int	Kopplung
1	0.80	d	3	J _(PH) = 6Hz
2	1.21	m	2	
2'	1.37	m	2	
3	1.78	m	4	
4	5.61	m	2	
5	4.96	m	4	
7	2.87	(br)	6	
8	5.17	(br)	1	

³¹P-NMR(32 MHz, d-Toluol)

-30°C : δ = 18,8 ppm breit

-60°C : δ = 16.0 ppm breit

-80°C : δ = 9.2, 12.4 ppm (88%); 24.9, 29.9 und 38.6 ppm (12%)

7.10.5 Umsetzung von [22] mit Kohlenmonoxid

100.9 mg Nickelkomplex [22] (0.47 mmol) wurden in 60°C warmem Toluol gelöst. Aus einer Gasbürette versetzte man die gerührte Reaktionsmischung bei Normaldruck und RT mit gasförmigem CO. Die Lösung färbte sich bei Aufnahme des Gases dunkel, nahm aber schließlich eine goldgelbe Farbe an.

Verbrauch CO : 35,0 ml (1.44 mmol)

Temperatur : 21°C

Druck : 107800 pa

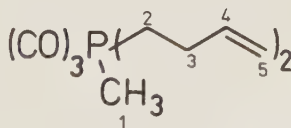
pro Mol Nickelkomplex wurden 3 Mol CO aufgenommen.

³¹P-NMR(32 MHz, d-Toluol, 38°C)

δ = 1.8 ppm (80%)

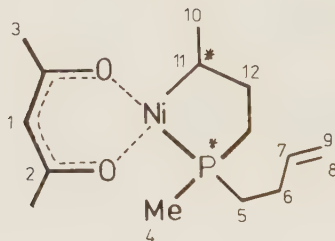
¹H-NMR(200 MHz, d-Benzol, 38°C)

Kern	ppm	M	Int	Kopplung
1	0.81	d	3	$J_{(PH)} = 6 \text{ Hz}$
2	1.26	m	4	
3	1.97	m	4	
4	5.64	m	2	
5	4.95	m	4	



7.10.6 Umsetzung von [22] mit Acetylaceton

250 mg (1.16 mmol) [22] wurden in 3.5 ml d-Benzol aufgeschlämmt und bei RT langsam mit der äquimolaren Menge an Acetylaceton versetzt. Der Nickelkomplex [22] geht dabei mit goldgelber bis brauner Farbe in Lösung. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte das Produkt als das in zwei isomeren Formen vorliegende Acetylacetonato-nickela-2-(but-3-enyl,methyl)-phospha-5-methylcyclopentan [28] identifiziert werden.



[28]

Charakterisierung

^{31}P -NMR(32 MHz, d-Benzol, 38°C)

$\delta = 43.0 \text{ ppm}(37\%)$

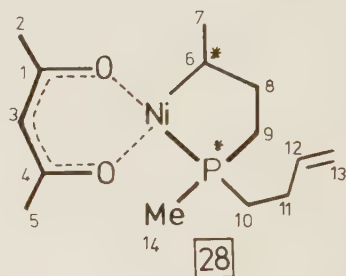
$\delta = 43.1 \text{ ppm}(63\%)$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d-Benzol, 27°C)

Kern	ppm	M	Int	Kopplung
1	5.24	s	1	-, -
2	1.83	s	3	-, -
3	1.63	s	3	-, -
4	0.91	d	3	$J_{(4P)} = 9.7 \text{ Hz}$
4'	0.94	d		$J_{(4'P)} = 9.5 \text{ Hz}$
5	1.42	m	2	-, -
6	2.26	m	2	-, -
7	5.75	m	1	-, -
8	4.93	m	1	-, -
9	4.97	m	1	-, -
10	1.23	dd	3	$J_{(10\ 11)} = 8.8 \text{ Hz}$ $J_{(10P)} = 1.8 \text{ Hz}$
10'	1.22	dd		$J_{(10'P)} = 1.7 \text{ Hz}$
11	2.14	m	1	$J_{(11P)} = 7.0 \text{ Hz}$
12	0.74	m	1	$J_{(12P)} = 39.5 \text{ Hz}$

^{13}C -NMR(75 MHz, d-Benzol, 40°C)

Kern	ppm	M	$J_{(\text{CH})}$ [Hz]	$J_{(\text{PC})}$ [Hz]
1	186.2	s	-, -	-, -
2	27.4	q	127.4	-, -
3	99.8	d	157.0	-, -
4	186.2	s	-, -	-, -
5	27.4	q	127.4	-, -
6	31.7	d	ü	22.9
6'	31.5	d	ü	22.5
7	21.8	q	123	-, -
7'	21.6	q	123	-, -
8	26.1	t	128	1.4
9	29.5	t	ü	10.7
10	29.0	t	ü	10.3
11	25.9	t	128	1.7
12	138.9	d	153	12.2
12'	138.8	d	153	12.3
13	114.7	t	156	-, -
13'	114.6	t	156	-, -
14	9.5	q	128	19.2
14'	9.3	q	128	19.5



Die mit dem Strichindex versehenen Zahlen beziehen sich auf das analoge C-Atom im prozentual weniger vorhandenen Isomeren.

7.11 Darstellung von (Tri- η^2 -but-3-enylphosphan)nickel [27]

997 mg (4,5 mmol) NiCDT wurden in 40 ml Pentan gelöst und tropfenweise mit 880 mg (4,5 mmol) Phosphan versetzt. Die nun hellgelbe Lösung färbte sich nach halbstündiger Lagerung bei RT zunächst dunkelrot, nach einer weiteren Stunde aber schmutzigbraun. Die Reaktionsmischung wurde dann über eine D4-Fritte filtriert und das klare, nun grüne Filtrat über Nacht bei -78°C deponiert, wobei ein grüner Feststoff in feiner Form anfiel. Er wurde mit kaltem Pentan gewaschen, um anschließend das restliche Lösungsmittel im Argonstrom verblasen zu können. Auch hier ließ sich das anfallende Produkt nicht sofort im HV trocknen, sondern ähnlich wie bei der Darstellung von [22] mußte die Substanz zunächst, um Polymerisationen zu vermeiden, im Argonstrom vorgetrocknet werden.

Ausbeute : 480 mg [27] .entsprechend 42% d.Th.

Charakterisierung

MG: 255,1 Summenformel : $C_{12}H_{21}NiP$

Zersetzungstemp.: 77°C

Elementaranalyse :	C	H	Ni	P
berechnet	56,53	8,30	23,02	12,15
gefunden	56,55	8,20	23,04	11,99

MS: Molekülpeak=254

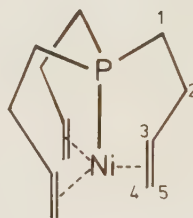
IR (KBr) : neben Signalen koordinierter C=C-Bindungen sind auch solche freier Doppelbindungen detektierbar. (siehe dazu auch Kap. 4.3)

^{31}P -NMR(32 MHz, d-Benzol, 38°C)

$\delta = 35.6 \text{ ppm (100\%)}$

^1H -NMR(200 MHz, d-Benzol, 27°C)

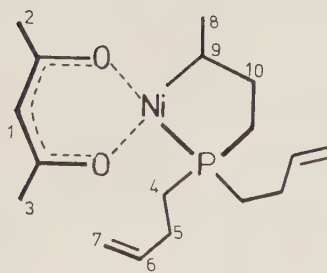
Kern	ppm	M	Int
1	1.69	br	6
2	1.90	br	6
3	4.23	br	3
5	3.74	br	3
6	3.51	br	3



[27]

7.11.1 Umsetzung von **[27]** mit Acetylaceton

Die Reaktion wurde in analoger Weise zur Umsetzung von **[22]** mit Acetylaceton durchgeführt (siehe Kap. 7.10.6). Das Reaktionsprodukt wurde als das **Acetylacetonato-nickela-2-(dibut-3-enyl)phospha-5-methylcyclopentan** **[29]** identifiziert.



29

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, d-Toluol, 27°C)

Kern	ppm	M	Int	Kopplung
1	5.22	s	1	-, -
2	1.84	s	3	-, -
3	1.61	s	3	-, -
4	1.46	m	4	-, -
5	2.37	m	4	-, -
6	5.80	m	2	-, -
7	5.0	m	4	-, -
8	1.17	m	3	$J_{(8P)} = 1.7 \text{ Hz}$
9	≈ 2.1	verd		$J_{(98)} = 7.3 \text{ Hz}$
10	0.76	m	1	$J_{(10P)} = \text{ca } 40 \text{ Hz}$

^{31}P -NMR(32 MHz, d-Toluol, 38°C)

$\delta = 52.6$ ppm (100%)

7.12 Darstellung von (η^2 -But-3-enyldiphenylphosphan)(tricyclohexylphosphan)nickel [30]

5.0 g (18.4 mmol) Ni(COD)_2 schlammte man in 50 ml Toluol auf und kühlte die Mischung auf 0°C ab. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von 60 min 4.4 ml (18.4 mmol) But-3-enyldiphenylphosphan gelöst in 30 ml Toluol zugetropft. Nach vollendeter Zugabe ließ man noch 30 min bei RT rühren. Zu der klaren, nun goldgelben Lösung wurden während weiterer 30 min noch 5.1 g (18.4 mmol) Tricyclohexylphosphan, gelöst in 30 ml Toluol zugegeben. Dabei änderte sich die Farbe des Ansatzes von gelb über orange nach kirschrot.

Nachdem man 50% des Toluols abgezogen hatte, wurde die restliche Lösung mit 20 ml Pentan versetzt und 24 h bei -78°C gelagert. [30] fiel in Form feiner oranger Kristalle an, die mit kaltem Pentan gewaschen wurden, und die, nachdem ein Großteil des Lösungsmittels durch Überleiten von Argon entfernt worden war, im HV getrocknet werden konnten.

Ausbeute : 9.5 g (89% d.Th.)

Charakterisierung

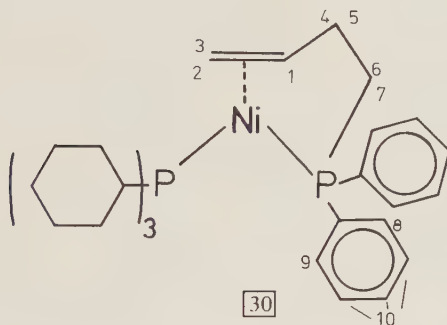
MG : 579,5

Summenformel : $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{NiP}_2$

Zersetzungstemp.: 145°C

MS : Zersetzung, PCy_3 nachweisbar

IR : keine freien olefinischen Doppelbindungen nachweisbar. Signale koordinierter Doppelbindungen sind aber von Resonanzen der Phenylreste überlagert



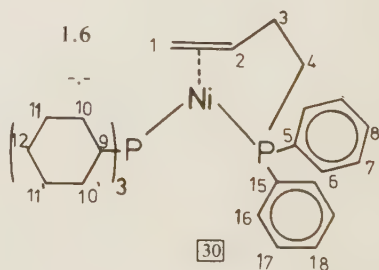
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d-Toluol, 27°C)

Kern	ppm	M	Int	Kopplung [Hz]
1	3.25	m	1	$J_{(12)} = 9.3$ $J_{(1P)} = 10.1$
2	3.05	m	1	$J_{(23)} = 2.4$ $J_{(2P)} = 4.6/4.6$
3	2.76	m	1	$J_{(13)} = 13.3$ $J_{(3P)} = 3.3/5.9$
4	2.50	m	1	$J_{(14)} = 4.0$
5	1.45	m	1	$J_{(15)} = 11.3$
6	2.93	m	1	$J_{(67)} = -13.7$
7	2.56	m	1	
8	7.71	m	2	
9	7.32	m	2	
10	ca 7.1	m	6	

Die Signale der Cyclohexylgruppen bei 1.13, 1.40, 1.67, 1.86 und 1.95 ppm lassen sich aufgrund mangelnder Auflösung nicht näher zuordnen.

$^{13}\text{C-NMR}(75\text{MHz}, \text{d-Toluol}, 36^\circ\text{C})$

Kern	ppm	M	$J_{(\text{CH})}$ [Hz]	$J_{(\text{PC})}$ [Hz]
1	47.2	t	151	2.9/16.0
2	71.1	d	145	5.5/15.1
3	33.2	t	ü	1.7/21.3
4	44.5	t	129	13.6/27.4
5	142.7	s	-.-	19.2
15	140.2	s	-.-	20.4
6	134.4	d	159	15.2
16	131.4	d	158	11.2
7	128.4	d	ü	8.4
17	128.2	d	ü	9.2
8	129.1	d	ü	-.-
18	127.5	d	ü	-.-
9	36.1	d	123	3.8/13.5
10	31.1	t	126	4.2
10'	31.2	t	125	4.0
11	28.1	t	125	1.7
11'	28.2	t	128	1.6
12	27.0	t	126	-.-



³¹P-NMR(32 MHz, d-Toluol, 38°C)

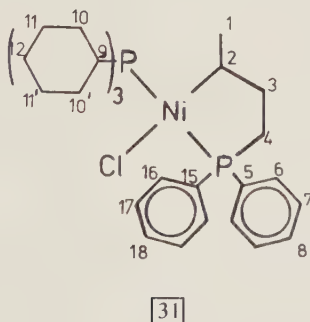
$$\delta_A = 42.8 \text{ ppm}$$

$$\delta_B = 30.3 \text{ ppm}$$

$$J_{PP} = 46.4 \text{ Hz}$$

7.12.1 Umsetzung von [30] mit etherischer HCl-Lösung

300 mg (0.52 mmol) [30] wurden in 4 ml d-Toluol gelöst und bei -30°C mit der äquimolaren Menge einer 1 N etherischen HCl-Lösung versetzt. Die Farbe des Ansatzes wechselte dabei von orange nach dunkelrot. Nach weitgehendem Abziehen des Ethers konnte das Reaktionsprodukt durch NMR-spektroskopische Untersuchungen als das **Chloro-tricyclohexylphosphino-nickela-2-(diphenyl)phospho-5-methylcyclopentan** [31] identifiziert werden.



³¹P-NMR(32 MHz, d-Toluol, -30°C)

$$\delta_A = 41.0 \text{ ppm}$$

$$\delta_B = 19.6 \text{ ppm}$$

$$J_{(PP)} = 272.2 \text{ Hz}$$

¹³C-NMR(75MHz,d-Toluol, -30°C)

Kern	ppm	M	J _(CH) [Hz]	ΣJ _(PC) [Hz]
1	19.3	q	123	9.5
2	25.6	d	ü	14.2/14.2
3	27.8	t	ü	27.8
4	38.2	t	128	2.6/20.5
5	134.8	s	-,	5.4/32.6
15	133.7	s	-,	35.0
6	134.3	d	160	10.3
16	131.9	d	160	8.8
7	128.3	d	160	9.3
17	128.3	d	160	7.7
8	130.0	d	ü	-,
18	129.0	d	ü	-,
9	32.8	d	ü	15.5
10	29.9	t	ü	15.5
10'	30.4	t	ü	-,
11	28.0	t	ü	5.8/9.9
11'	28.1	t	ü	4.7/8.7
12	26.8	t	126	-,

Die Lösung von [31] in d-Toluol wurde auf RT erwärmt und die dann erfolgende Reaktion mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt : (nähere Erläuterungen zu diesem Versuch siehe Kap. 4.6)

^{31}P -NMR(32 MHz, d-Toluol, -30°C)

2 h bei RT : $\delta_{\text{A}} = 41.0 \text{ ppm}$ $J_{(\text{PP})} = 271.6 \text{ Hz} \quad (89\%)$
 $\delta_{\text{B}} = 19.6 \text{ ppm}$
 $\delta = 33.3 \text{ ppm} \quad (9\%)$

24 h bei RT : $\delta_{\text{A}} = 41.0 \text{ ppm}$ $J_{(\text{PP})} = 271.6 \text{ Hz} \quad (43\%)$
 $\delta_{\text{B}} = 19.6 \text{ ppm}$
 $\delta_{\text{C}} = 42.6 \text{ ppm}$ $J_{(\text{PP})} = 287.2 \text{ Hz} \quad (26\%)$
 $\delta_{\text{D}} = 20.3 \text{ ppm}$
 $\delta_{\text{E}} = 33.3 \text{ ppm} \quad (26\%)$

7.13.1 Umsetzung von But-3-enyldiphenylphosphan mit Chloro-hydrido-bis(tricyclohexylphosphan)nickel

100 mg (0.2 mmol) $[\text{P}(\text{Cy})_3]_2\text{Ni}(\text{H})\text{Cl}$ wurden in 1.5 ml d-Toluol gelöst und bei -30°C mit einer äquimolaren Menge an $\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}_4\text{H}_7$ versetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung schlug dabei von orange nach dunkelrot um. Zum Vergleich mit der in Kap. 7.12.1 durchgeführten Umsetzung wurde ein ^{31}P -NMR Spektrum aufgenommen.

^{31}P -NMR(32 MHz, d-Toluol, -30°C)

$$\delta_{\text{A}} = 41.1 \text{ ppm}$$

$$J_{(\text{PP})} = 272.4 \text{ Hz} \quad (63\%)$$

$$\delta_{\text{B}} = 19.6 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{E}} = 33.4 \text{ ppm} \quad (24\%)^{**}$$

$$\delta_{\text{F}} = 7.9 \text{ ppm} \quad (12\%)^*$$



7.13.2 Umsetzung von But-3-enyldimethylphosphan mit Chloro-hydrido-bis(tricyclohexylphosphin)nickel

Die Umsetzung erfolgte analog der in Kap. 7.13.1 beschriebenen.

^{31}P -NMR(32 MHz, d-Toluol, -30°C)

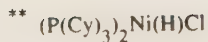
$$\delta_{\text{A}} = 30.7 \text{ ppm}$$

$$J_{\text{PP}} = 277.7 \text{ Hz} \quad (65\%)$$

$$\delta_{\text{B}} = 19.5 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{E}} = 33.4 \text{ ppm} \quad (5\%)^{**}$$

$$^* \text{P}(\text{Cy})_3 \quad \delta_{\text{F}} = 7.9 \text{ ppm} \quad (30\%)^*$$



7.14 Darstellung von Bis(η^2 -But-3-enyldiphenylphosphan)nickel [35]

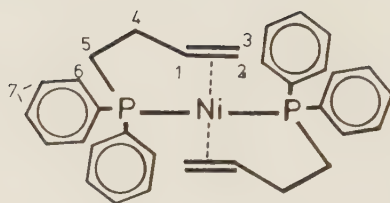
Zu einer Lösung von 4 g (14,5 mmol) Ni(COD)_2 in 50 ml Toluol wurden bei -30°C innerhalb von 30 min 7 g (70 mmol) But-3-enyldiphenylphosphan, ebenfalls gelöst in 30 ml Toluol, zugetropft. Die Reaktionsmischung ändert dabei ihre Farbe nicht. Nach beendeter Zugabe wurde zur Vervollständigung der Umsetzung noch eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend zog man 40 ml Lösungsmittel ab, filtrierte die leicht trübe Lösung klar und deponierte den Ansatz bei -78°C . Nach 48 h konnten die in grober Form ausgefallenen, gelben Kristalle von [35] isoliert, mit Pentan gewaschen und zunächst im Argonstrom und schließlich im HV getrocknet werden.

Charakterisierung

MG: 539,3

Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{NiP}_2$

Elementaranalyse :	C	H	Ni	P
berechnet	71,29	6,35	10,89	11,49
gefunden	71,26	6,39	10,90	11,46



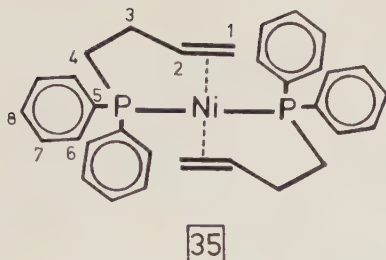
[35]

^{31}P -NMR(32MHz, d-Benzol, 36°C)

$\delta = 45.1 \text{ ppm (100\%)}$

^1H -NMR(200 MHz, d-Benzol, 27°C)

Kern	ppm	M	Int	Kopplungen
1	2.91	m	1	-,-
2				
3	3.25	m	2	-,-
4	2.37	m	2	-,-
5	1.36	m	2	$J_{(5P)} = 28 \text{ Hz}$
6	7.50	m	4	-,-
7	7.03	m	6	-,-



^{13}C -NMR(75 MHz, d-THF, 38°C)

Kern	ppm	M	$J_{(\text{CH})}$ [Hz]	$\Sigma J_{(\text{PC})}$ [Hz]
1	56.7	t	155	-, -
2	86.6	d	153	20.9
3	30.8	t	127	18.8
4	38.6	t	130	19.5
5	140.1	s	-, -	22.0
6	133.3	d	139.3	13.4
7	128.5	d	128.5	8.3
8	128.9	d	128.9	-, -

7.14.1 Umsetzung von **35** mit etherischer HCl-Lösung

100 mg **35** (0,17 mmol) wurden in 1,5 ml d-Toluol gelöst und bei -30° mit einer äquimolaren Menge einer 1 N etherischen HCl-Lösung versetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung wechselte dabei von gelb nach rot. Zum Vergleich mit den bei der in Kap.7.12.1 beschriebenen Umsetzung entstandenen Produkte wurde ein ^{31}P - und ein ^1H -NMR Spektrum aufgenommen.

^{31}P -NMR(32MHz, d-Toluol, -30°C)

$$\delta_{\text{C}} = 42.9 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{D}} = 20.3 \text{ ppm}$$

$$J_{(\text{PP})} = 287.8 \text{ Hz}$$

^1H -NMR(80 MHz, d-Toluol, -30°C)

deutlich sind zwei Signale einer unkoordinierten C=C Bindung bei 4.75 und 5.6 ppm sichtbar. Nimmt man die Signale der 20 aromatischen Protonen im Bereich von 5.9 bis 6.9 ppm als Maßstab, entspricht die Integration der olefinischen Signale genau drei Protonen

Literaturverzeichnis

- 1) G.Wilke, Angew. Chem. 69, 397 (1957)
- 2) G.Wilke, M.Kröner und B.Bogdanović, Angew. Chem. 73, 755 (1961)
- 3) G.Wilke und B.Bogdanović, Angew. Chem. 73, 756 (1961)
- 4) E.O.Fischer und G.Bürger, Z. Naturforsch. 166, 77 (1961)
- 5) G.Bürger, Dissertation, Universität München 1962
- 6) G.Wilke, Belg. Patent 651594 (2. Feb. 1965)
- 7) U.Birkenstock, H.Bönnemann, B.Bogdanovic, D.Walter und G.Wilke,
Advances in Chemistry Series, No. 70 (Homogeneous Catalysis) S. 250ff
- 8) π -Allylnickelhalogenide : DAS 1194417 (10. Aug. 1963)
- 9) W.Oberkirch, Dissertation, TH Aachen 1963
- 10) ⁶⁾ 651596 (2. Feb. 1965)
- 11) B.Bogdanović, unveröffentliche Ergebnisse
- 12) H.-G.Karmann, Dissertation, Universität Bochum 1970
- 13) B.Bogdanović, G.Wilke, Brennst. Chem. 49, 323 (1968)
- 14) a.) K.Sperling, Dissertation, Bochum 1983
b.) K.Sperling, L.Stehling und G.Wilke, DOS
c.) G.Wilke, Proc. 5th IUPAC Symp. Org. Synth. (1984) I
- 15) B.Bogdanović, Angew. Chem. 85, 39 (1973)
- 16) J.Monkiewicz, G.Wilke, Angew. Chem. im Druck
- 17) S.Rink, Diplom-Arbeit, Universität Bonn 1986
- 18) H.Bönnemann et al., Angew. Chem. 97, 264 (1985)
- 19) O.T.Onsager, H.Wang und U.Blindheim, Helv. Chem. Acta 52, 187ff (1969)
- 20) D.Walter und G.Wilke, Angew. Chem. 78, 941 (1966)
- 21) B.Bogdanović, Advances in Organomet. Chem., Vol.17, (1979)
hierin S.120
- 22) G.Wilke, B.Bogdanović (Studiengesellschaft Kohle mbH),
Ger. Offen. 1.924628 (1970) : Chem. Abstr. 74, 87309 (1971)

- 23) ²¹⁾ hierin S.111
- 24) B.Bogdanović, B.Illmaier, C.Krüger, Y.-H.Tsay, D.Walter und G.Wilke,
unveröffentlicht
- 25) B.Bogdanović, B.Henc, H.-G. Karmann, H.-G.Nüssel, D.Walter und G.Wilke,
Ind. Eng. Chem. 62, 34 (1970)
- 26) B.Bogdanović, B.Spliethoff und G.Wilke, Angew. Chem. 92, 633 (1980)
- 28) a.) W.Brenner, P.Heimbach, H.J.Hey, E.W.Müller und G.Wilke,
Liebigs Ann. Chem. 727, 161 (1969)
b.) W.Brenner, P.Heimbach und G.Wilke, Liebigs Ann. Chem. 727, 183 (1969)
c.) P.Heimbach und W.Brenner, Angew. Chem. 78, 983 (1966);
Angew. Chem Int. Ed. Engl. 5, 581 (1966)
- 27) ²¹⁾ hierin S. 134
- 29) S.Rink, private Mitteilung
- 30) H.Bönnemann, C.Card, W.Kopp und G.Wilke, Plenary Lect., Spec. Lect. Int.
Congr. Pure Appl. Chem., 23rd, 1971 vol. 6, p. 265 (1971)
- 31) C.A.Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977)
- 32) D.Walter, Dissertation, TH Aachen 1965
- 33) C.Krüger, unveröffentlicht
- 34) A.Immirzi und A.Musco, Inorg. Chim. Acta 25, L 41 (1978)
- 35) W.Strohmeier und F.J.Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967)
- 36) W.D.Horrocks und R.C.Taylor, J. Inorg. Chem. 2, 723 (1963)
- 37) T.Bartik, T.Himmler, H.-G. Schulte, K. Seevogel, J. Organomet. Chem.
272, 29 (1984)
- 38) P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, Top. Curr. Chem. 92, 45 (1980)
- 39) W.Brenner, P.Heimbach, M.Kröner, H.J.Hey, E.W.Müller und G.Wilke, Liebigs
Ann. Chem. 727, 161 (1969)
- 40) P.Sykes, Reaktionsaufklärung, Taschentext 8, Verlag Chemie 1973, S.210
- 41) D.Roberts und W.T.Moreland, J. Am. Chem. Soc. 75, 2167 (1953)

- 42) S.Siegel und J.M.Komarmy, J. Am. Chem. Soc. 82, 2547 (1960)
- 43) J.Hines, Reaktivität und Mechanismus, 2.Auflage, G.Thieme Verlag 1966
- 44) R.Mynott, unveröffentlichte Ergebnisse
- 45) A.Rufinska, private Mitteilung
- 46) E.Maurer, S.Rieker, M.Schollbach, A.Schwenk, Th.Egolf und W. von Philipsborn, Helv. Chim. Acta 65, 26 (1982)
- 47) T.Jenny, W. von Philipsborn, J.Kronenbitter und A.Schwenk, J. Organomet. Chem. 205, 211 (1981)
- 48) H.Bönnemann, W.Brijoux, R.Brinkmann, W.Meurers, R.Mynott, W. von Philipsborn, T.Egolf, J. Organomet. Chem. 272, 231 (1984)
- 49) H.Schumann, M.Meißner und H.-J.Kroth, Z. Naturforsch. 35b, 639 (1980)
- 50) R.Benn, private Mitteilung
- 51) Gorenstein, Phosphorus-31 NMR, Academic Press Orlando 1984, S. 9f
- 52) T.Bartik, T.Himmler, J. Organomet. Chem. 293, 343 (1985)
- 53) R.Mynott, private Mitteilung
- 54) Moore, Hummel, Physikalische Chemie, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin N.Y. 1983, hierin S.379
- 55) 21) hierin S. 115
- 56) B.Bogdanović, private Mitteilung
- 57) ⁷¹⁾ hierin S.353
- 58) V.M.Frolov, A.V.Volkov, O.P.Parenago und B.A.Dolgoplosk, Proc. Acad. Sci. USSR 177, 1200 (1967)
- 59) 21) hierin S. 114
- 60) 21) hierin S. 110
- 61) 21) hierin S. 117
- 62) T. Wildt, Dissertation Essen 1987
- 63) P.W.Clark, G.E.Hartwell, J. Organomet. Chem. 97, 117 (1975)
- 64) Houben-Weyl, Methoden der org. Chem., Metallorgan. Verb. Co Rh Ir Ni Pd

4. Auflage, G.Thieme Verlag Stuttgart, N.Y. 1984, S.629
- 65) J. M. Huggins, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 101, 4410 (1979)
- 66) 21) hierin S. 116
- 67) P.W. Clark, G.E. Hartwell, J. Organomet. Chem. 96, 451 (1975)
- 68) P.Garrou, G.E.Hartwell, J. Organomet. Chem. 55, 331 (1973)
- 69) P.W.Clark, C.M.Chochrane, J. Organomet. Chem. 236, 197 (1982)
- 70) B.Bogdanović, M.Kröner und G.Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966)
- 71) P.W. Jolly, G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. I, Academic Press London 1974, hierin S.287
- 72) K.Fischer, K. Jonas, A. Mollbach und G. Wike, Z. Naturforsch. 39b, 1011-1021 (1984)
- 73) W.Bonrath, private Mitteilung
- 74) Hesse,Meyer.Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Chemie, Thieme Verlag 1979, S.187
- 75) W.Kaschube, Dissertation Bochum 1987
- 76) T. Yamamoto, A. Yamamoto und S. Ikeda, J. Am. Chem. Soc. 93, 3350 (1971)
- 77) H.J.Liu, Can. J. Chem. 62(9), 1747 (1984)
- 78) ⁷⁴⁾ hierin S. 254
- 79) P.W. Jolly, I. Tkatchenko und G. Wilke, Angew. Chem. 83, 328 (1971)
- 80) K.Fischer, K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem. 85, 620 (1973)
- 81) K. Jonas, Dissertation Bochum 1968
- 82) ⁷¹⁾ hierin S.247
- 83) P.W.Clark, P.Hanisch und A.J.Jones, Inorg. Chem., vol.18, No.8, 2067 (1979)
- 84) P. Garrou, G.Hartwell, J. Organomet. Chem. 71, 448 (1974)
- 85) H.Schwager, Dissertation Bochum 1986
- 86) G. Wilke, E.W. Müller, M. Kröner, P. Heimbach und H.Breil (Studien gesellschaft Kohle m.b.h.) Deutsches Patent 1.191, 375 (1965); Chem.

Abstr. 63, 7045 (1965)

- 87) M. Englert, Dissertation Bochum 1971
- 88) K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem., 81, 534 (1969)
- 89) M.L.H. Green und T.Saito, Chem. Commun. p.208 (1969)
- 90) M.L.H.Green, T.Saito und P.J.Tanfield, J. Chem. Soc., A S.152 (1971)
- 91) M.L.H. Green, H. Munakata und T. Saito, J. Chem. Soc., A S.469 (1971)
- 92) H. Munakata, M.L.H. Green, Chem. Commun., S.881 (1970)
- 93) ⁵⁴⁾ hierin S. 504
- 94) ⁵⁴⁾ hierin S. 479
- 95) R. W. Hoffmann, Aufklärung von Reaktionsmechanismen, Thieme Taschentext A
Thieme Verlag Stuttgart 1976, S.6
- 96) ²¹⁾ hierin S. 123
- 97) G.Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966)
- 98) P.W. Jolly, K.Jonas, C.Krüger und Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 33,
109 (1971)
- 99) H.Hoffmann und P.Schellenbeck, Chem. Ber. 100, 692 (1967)

Lebenslauf

Name : Thomas Leven

Geburtsdatum : 25.07.1957

Eltern : Gisela und Wilfried Leven

Ausbildung

1964-1968 Volksschule Hagen und Volksschule Ütterlingsen in Werdohl

1968-1977 Städtisches Gymnasium Altena

Juni 1977 Reifeprüfung

Juli 1977-Sept. 1978 Grundwehrdienst

WS 1978/79 Beginn des Chemiestudiums an der Westfälischen
Wilhelms-Universität Münster

Okt. 1981 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

Juni 1984 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Aug. 1984-Mai 1985 Diplom-Arbeit unter der Leitung von Prof. Dr. G. Lehmann
am Physikalisch-Chemischen Institut in Münster

Juli 1985 Beginn der Dissertation unter Leitung von Prof. Dr.
G. Wilke am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim an der Ruhr und gleichzeitiger Wechsel zur
Ruhr Universität Bochum

